

**Berichte  
aus dem  
Institut für Meereskunde  
an der  
Christian-Albrechts-Universität Kiel**

**Nr. 197**

**CHLORBIPHENYLE IM MEERWASSER DES NORDATLANTIKS  
UND DER NORDSEE**

**Chlorinated biphenyls in North Atlantic and North Sea water**

**von**

**Detlef Eckart Schulz**

**1990**

DOI 10.30289/IFM-BER-197

---

**Kopien dieser Arbeit können bezogen werden von:  
Institut für Meereskunde  
Abt. Meereschemie  
Düsternbrooker Weg 20  
2300 Kiel**

**ISSN 0341-8561**

## Abstract

Polychlorinated biphenyls (PCBs) in American and German commercial formulations (Aroclors 1221, 1016, 1242, 1254 and 1260; Clophens A30, A40, A50 and A60) have been identified and quantitated by high resolution gas chromatography with electron capture detection. Complete separation of congeners having identical retention times on SE-54 capillary column was achieved with a multidimensional gas chromatographic technique.

A total of 132 out of the 209 theoretically possible chlorobiphenyls were found in the series of mixtures at concentrations above 0.05% (w/w), with each congener being present in at least one commercial mixture. For Aroclor and Clophen mixtures having similar overall chlorine contents, a striking qualitative similarity was evident, although quantitative differences were found. A list of the CBs (59 congeners) that elute as unambiguous single peaks from a SE-54 column is presented.

The multidimensional gas chromatographic technique offers complete separation and increased sensitivity. This was demonstrated for the most toxic non-ortho-chlorine substituted chlorobiphenyls and their mono-ortho-chlorine derivatives, which were quantitated accurately for the first time in Clophen and Aroclor commercial mixtures and also in the analyses of seawater.

The composition and concentration of chlorinated biphenyl mixtures in North Atlantic surface and deep water at 47°N 20°W is given. Measured concentrations (between 0.02 and 4.5 pg dm<sup>-3</sup> for 18 individual congeners and 1.6-21.0 pg dm<sup>-3</sup> for their sum) were one to three orders of magnitude below most of the data reported before. Concentrations in deep water were lower and less variable than in surface water. Low molecular weight fractions were found to contribute significantly. The lower detection of PCB concentration probably results mainly from efforts to eliminate sample contamination and the improved laboratory procedures. Large volumes of seawater (400 dm<sup>3</sup>) were extracted by XAD-2 resin columns and a HPLC method was used to remove interfering substances from the seawater extracts.

Individual chlorobiphenyls were analysed in water and suspended matter of the North Sea in February and August 1988. Typical concentrations of chlorinated biphenyls in off-shore water were between <0.05 and 2 pg dm<sup>-3</sup>, and up to 40 pg dm<sup>-3</sup> in near coastal waters. Their sum in off-shore waters were 2-3 times higher than values measured in the open North Atlantic. Most concentrations in suspended matter were below the limit of detection. High concentrations and different compositions of the CB mixtures were noticed in the region where oil platforms are located.

## Inhalt

	Seite
<b>1.        <u>Einleitung</u></b>	<b>1</b>
<b>1.1       Analytische Aspekte</b>	<b>3</b>
<b>1.2       Chlorbiphenyle in der marinen Umwelt</b>	<b>7</b>
<b>1.2.1    Transportwege von Chlorbiphenylen</b>	<b>8</b>
<b>1.2.2    Chlorbiphenyle im Meerwasser</b>	<b>13</b>
<b>1.2.3    Anreicherung von Chlorbiphenylen aus Meerwasser</b>	<b>15</b>
<b>2.       <u>Material und Methoden</u></b>	
<b>2.1       Anreicherung organischer Spurenstoffe aus Meerwasser</b>	
<b>2.1.1    Vorbereitungen im Labor</b>	<b>18</b>
<b>2.1.2    Probennahme auf See</b>	<b>20</b>
<b>2.1.3    Elution von XAD-2-Material</b>	<b>23</b>
<b>2.2       Aufarbeitung der Extrakte für die gaschromato- graphische Trennung</b>	<b>23</b>
<b>2.2.1    Adsorptionschromatographie mit Kieselgel</b>	<b>23</b>
<b>2.2.2    HPLC-Reinigung</b>	<b>24</b>
<b>2.3       Gaschromatographische Trennung</b>	<b>25</b>
<b>2.3.1    Eindimensionale Gaschromatographie</b>	<b>25</b>
<b>2.3.2    Multidimensionale Gaschromatographie</b>	<b>26</b>
<b>2.4       Referenzmaterialien</b>	<b>30</b>
<b>2.4.1    Kommerziell erhältliche Chlorbiphenyle</b>	<b>30</b>
<b>2.4.2    Synthese von Chlorbiphenylen</b>	<b>32</b>
<b>2.4.2.1    Synthesevorschrift</b>	<b>33</b>
<b>2.4.3    Quantifizierung</b>	<b>34</b>
<b>3.       <u>Ergebnisse</u></b>	<b>36</b>
<b>3.1       Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zu- sammensetzung von kommerziellen PCB-Gemischen</b>	<b>36</b>

3.1.1	Einzelkomponenten auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule	44
3.1.2	Einzelkomponenten auf einer mit OV-210 belegten Kapillarsäule	44
3.2	Untersuchungen von Chlorbiphenylen im Meerwasser	46
3.2.1	Nordostatlantik (Westeuropäisches Becken)	46
3.2.2	Nordostatlantik (Kapverdenstrom)	53
3.2.3	Nordsee	56
3.2.3.1	F.S. POSEIDON-Reise Nr.143	57
3.2.3.2	F.S. POSEIDON-Reise Nr.149	60
3.2.4	Skagerrak	62
3.3	Chlorbiphenyle an suspendiertem partikulären Material	64
3.4	XAD-Effektivität	66
3.4.1	Extraktion von belegtem XAD-2-Material	66
3.4.2	Einfluß der Durchflußrate	66
3.4.3	Effektivität der Wasserextraktion	67
3.4.4	Parallele Extraktion einer Wasserprobe	67
3.5	Ergebnisse der HPLC-Trennung	68
4.	<u>Diskussion</u>	71
4.1	Bedeutung und Auswahl von individuellen CB für die Analyse von CB in Umweltproben	71
4.1.1	Chlorbiphenyle in kommerziellen PCB-Gemischen	72
4.1.2	Auswahl von CB zur Bestimmung in Meerwasserproben	74
4.2	Chlorbiphenyle im Meerwasser des Nordatlantiks und der Nordsee	76
4.2.1	CB-Gehalte und CB-Verteilungen	76
5.	<u>Literatur</u>	80
6.	<u>Anhang</u>	

## **Verwendete Abkürzungen**

<b>CB</b>	<b>Chlorbiphenyl</b>
<b>PCB</b>	<b>Polychlorierte Biphenyle</b>
<b>GC</b>	<b>Gaschromatographie</b>
<b>MDGC</b>	<b>Multidimensionale Gaschromatographie</b>
<b>ECD</b>	<b>Elektronen-Einfangdetektor</b>
<b>FID</b>	<b>Flammen-Ionisationsdetektor</b>
<b>RT</b>	<b>Retentionszeit</b>
<b>RRT</b>	<b>Relative Retentionszeit</b>
<b>DC</b>	<b>Dünnschichtchromatographie</b>
<b>OCN</b>	<b>Oktachlornaphthalin</b>
<b>HCH</b>	<b>Hexachlorcyclohexan</b>
<b>DDT</b>	<b>1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan</b>
<b>DDE</b>	<b>1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2-dichlorethen</b>
<b>TCDD</b>	<b>2,3,7,8-Tetrachlor-Dibenzo-p-Dioxin</b>

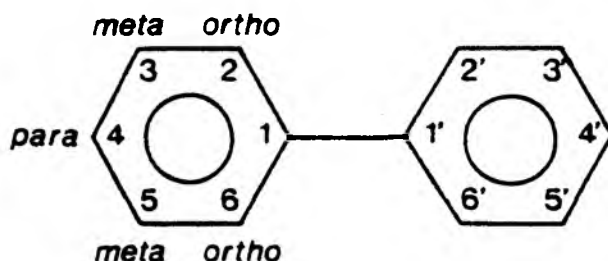
## 1. Einleitung

Organische Spurenstoffe anthropogenen Ursprungs, besonders die chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW), fanden in den letzten Jahren zunehmendes öffentliches und wissenschaftliches Interesse. Die zu den CKW zählenden Substanzgruppen, die Polychlorierten Dibenzo-p-Dioxine (PCDD), die Dichlordiphenyltrichlorethane (DDT), die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) sowie die Polychlorierten Biphenyle (PCB), sind die am häufigsten untersuchten organischen Schadstoffe in der Umwelt. Aufgrund ihrer Persistenz und des lipophilen Charakters werden die CKW in Organismen stark akkumuliert und erlangen wegen ihrer großen Toxizität eine herausragende ökologische Bedeutung. Durch Weiterentwicklungen der analytischen Methoden, gerade im letzten Jahrzehnt, ist es gelungen, die globale Verteilung der CKW nachzuweisen. Die Stoffgruppe der Polychlorierten Biphenyle erlangte nicht nur als Schadstoff starke Beachtung, in neuerer Zeit wurden Chlorbiphenyle auch als Modellsubstanzen für Untersuchungen des Verhaltens lipophiler Stoffe in der Umwelt benutzt.

Weltweit werden zur industriellen Darstellung von PCB Umsetzungen von Biphenyl mit Chlor in Gegenwart von Eisen- bzw. Eisenchlorid-Katalysatoren verwendet. Die erhaltenen kommerziellen Produkte bestehen aus komplexen Gemischen von jeweils fünfzig bis einhundert einzelnen Komponenten. Wegen ihrer chemischen und thermischen Stabilität finden PCB u.a. als Weichmacher in Kunststoffen, als Flammenschutzmittel, als Hydraulikflüssigkeiten sowie als Isolier- und Kühlflüssigkeiten in Kondensatoren und Transformatoren Verwendung (Hutzinger, 1974).

Die Weltproduktion erreichte Anfang der siebziger Jahre mit etwa 50.000 Tonnen pro Jahr ihr Maximum (Addison, 1983). Durch die "Yusho"-Krankheit, bei der sich 1968 in Japan über 1000 Menschen durch PCB-kontaminiertes Reisöl vergifteten (Müller und Korte, 1973), wurden die unmittelbaren Auswirkungen von chlorierten Biphenylen auf den Menschen deutlich.

Seitdem wurde ihre Anwendung durch gesetzliche Bestimmungen immer mehr eingeschränkt, und schließlich wurde 1978 in den USA und 1983 in der BRD die Produktion eingestellt. In Schätzungen wird aber davon ausgegangen, daß noch über 50% der produzierten PCB, hauptsächlich in älteren Transformatoren und Kondensatoren, in Gebrauch sind und diese ein großes Potential für zukünftige Kontaminationen darstellen (Tanabe, 1988).



Im Biphenylmolekül können an den Positionen 2-6 und 2'-6' maximal zehn Wasserstoffatome durch Chlor substituiert werden. Theoretisch sind 209 Monochlorbiphenyle bis Decachlorbiphenyle möglich, wenn eine freie Drehbarkeit um die zentrale 1-1'- Bindung zwischen den aromatischen Ringen angenommen wird. Die Angabe der Stellung der Chlorsubstituenten am Biphenyl erfolgt durch Anwendung der IUPAC-Regeln (Hutzinger 1974). Ballschmiter und Zell (1980) führten ein systematisches Nummernsystem ein, wobei die Chlorbiphenyle nach steigendem Chlorierungsgrad geordnet und durchnummeriert (Nr.1 bis Nr.209) wurden. Für die Verbindung 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl ergab sich zum Beispiel die Nummer 77.

In dieser Arbeit wird das Nummernsystem verwendet und nicht die jeweilige Bezeichnung nach der IUPAC-Nomenklatur angegeben. Für individuelle Chlorbiphenyle wird die Abkürzung CB benutzt, mit PCB werden ausschließlich die kommerziellen Gemische bezeichnet.

Die verschiedenen PCB-Gemische unterscheiden sich durch ihre Chlorgehalte, die zwischen ca. 20-70 Gewichtsprozent liegen. Die Aroclors -1242, -1254 und -1268 (hergestellt durch die Firma Monsanto, USA) enthalten zum Beispiel 42%, 54% und 68% Chlor; die Clophens (Bayer) A30, A40, A50 und A60 entsprechen PCB-Produkten mit im Mittel 3, 4, 5 und 6 Chlorsubstituenten am Biphenyl. Ähnliche Unterscheidungskriterien werden auch von den weiteren PCB-Herstellern (z.B. Kanechlor, Phenoclor) verwendet (Hutzinger, 1974).

### 1.1 Analytische Aspekte

Die PCB-Handelsprodukte sind als die einzigen bedeutenden Quellen für chlorierte Biphenyle in der Umwelt anzusehen. Die Identifizierung der einzelnen Chlorbiphenyle in den kommerziellen PCB-Produkten und Vergleiche ihrer Zusammensetzungen mit denen der Umweltproben ist daher von grundlegender Bedeutung für die ökologische Bewertung von CB-Belastungen.

Für den Nachweis von chlorierten Verbindungen steht mit dem Elektronen-Einfang-Detektor (ECD) ein sehr empfindlicher und selektiver Detektor zur Verfügung. Weit verbreitet ist auch die Detektion mit einem massenselektiven Detektor (MS), die jedoch einen größeren apparativen Aufwand benötigt und nicht an die Nachweisempfindlichkeit des ECD heranreicht.

Die Problematik der PCB-Analyse beruht auf der Tatsache, daß bei der Herstellung theoretisch bis zu 209 Verbindungen entstehen können. Die genaue Zahl und die Strukturen der in den PCB-Gemischen enthaltenen Kongeneren ist bis heute unbekannt. Die CB-Zusammensetzung in einer Probe aus der Umwelt entspricht zudem nicht der eines einzelnen PCB-Produktes, sondern stellt eine Mischung aller in die Umwelt gelangten CB-Komponenten dar. Zusätzlich werden die Zusammensetzungen durch Metabolisierungsreaktionen in Organismen oder physikalisch-chemische Prozesse beeinflusst. Für eine exakte Analyse, die nur Gleiches mit Gleichem bestimmen dürfte, müßte daher jedes einzelne in der Probe enthaltene Chlorbi-



phenyl quantifiziert werden. Hierzu müßten alle 209 Chlorbiphenyle als Standardsubstanzen zur Verfügung stehen und sich individuell bestimmen lassen.

Zur Analyse müssen die chlorierten Biphenyle voneinander und von anderen in den Proben enthaltenen Stoffen getrennt werden. Hierfür ist die Gaschromatographie die am häufigsten verwendete Methode.

Bis etwa 1980 waren nur gaschromatographische Trennsäulen mit gepackten Trägermaterialien verfügbar. Die Trennleistungen dieser Säulen reichten nicht aus, um die CB in den Gemischen als separierte "Peaks" zu erhalten. Sisson und Welti (1971) sowie Jensen und Sundström (1974) bestimmten die Hauptkomponenten in PCB-Gemischen, indem sie die PCB erst mit Hilfe von säulenchromatographischen Verfahren fraktionierten und anschließend die Fraktionen mit GC-Massenspektrometrie und Kernresonanz-Spektroskopie analysierten. Bis Mitte der siebziger Jahre waren etwa 70 Kongenere synthetisiert und in den PCB-Gemischen identifiziert (Hutzinger, 1974).

Mit gepackten GC-Säulen ist es nicht möglich, die Konzentrationen von individuellen CB in Umweltproben zu bestimmen. In älterer Literatur finden sich daher meist nur PCB-Summenangaben, die durch einen Vergleich der gaschromatographischen Signale mit einem PCB-Produkt als Äquivalent ermittelt wurden. Aus diesen Quantifizierungsmethoden resultierten oft zu hohe Werte, da nicht erkannt wurde, daß auch andere Verbindungen zusammen mit den Chlorbiphenylen eluierten und mit in die Berechnungen der CB-Gehalte eingingen (Duinker et al., 1980).

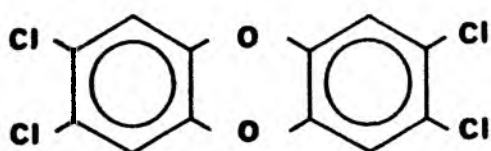
Seit etwa 1980 verdrängte die Kapillarsäulentechnik die Gaschromatographie mit gepackten Trennsäulen. Ihre viel höhere Effektivität ermöglichte, die PCB-Gemische in etwa 100 "Peaks" aufzutrennen. Dadurch war es erstmals möglich, Einzelkomponenten gaschromatographisch zu bestimmen. Ballschmiter und Zell (1980) benutzten in den Fällen, wo keine Standardverbindungen zur Verfügung standen, berechnete Retentionsindizes, um die Signale in den Chromatogrammen der

Clophene und Aroclors zuzuordnen. Spätere Arbeiten belegten mit Hilfe der Massenspektrometrie, daß von Ballschmiter und Zell viele CB falsch identifiziert worden waren (Duinker und Hillebrand 1983a). Aber auch durch GC-MS konnten nicht alle Probleme der CB-Analytik gelöst werden. Berechnungen von Albro et al. (1981) zeigten, daß mehrere Kapillartrennsäulen mit unterschiedlichen stationären Phasen nötig sind, um alle 209 CB voneinander abzutrennen. Die Anwendung gekoppelter Kapillarsäulen zur Trennung von CB wurde erstmals 1983 von Schulte und Malisch beschrieben. Sie konnten viele coeluiierende Chlorbiphenyle durch Überführen auf eine zweite Trennsäule weiter auftrennen. Aber auch ihnen war es nicht möglich, die Strukturen aller Komponenten in den untersuchten PCB-Gemischen anzugeben, da zu wenige Vergleichsstandarde vorhanden waren. Erst 1984 wurden von Mullin et al. alle 209 Chlorbiphenyle synthetisiert und ihre Retentionsparameter für eine mit der stationären Phase SE-54 belegte Kapillarsäule angegeben. Safe et al. (1985) bestimmten mit einer SE-54 Kapillarsäule fast 80 Chlorbiphenyle im Aroclor-1260-Gemisch.

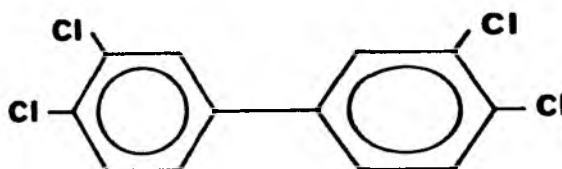
Die Komplexität der GC-Chromatogramme von Umweltproben hat dazu geführt, daß sich viele Vorschriften zur Bestimmung von CB auf wenige Komponenten beschränken. In der Schadstoff-Höchstmengenverordnung von 1988 wurde z.B. lediglich die Bestimmung der sechs CB Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180 vorgeschrieben. Diese CB sind zwar Hauptkomponenten in PCB-Produkten und repräsentieren verschiedene Chlorierungsgrade, die CB mit den größten toxischen Wirkungen wurden aber nicht berücksichtigt.

In neuerer Literatur finden die von einzelnen Chlorbiphenylen ausgehenden Effekte großes Interesse. Durch toxikologische Untersuchungen wurden Struktur-Mechanismus-Zusammenhänge belegt. In Laborversuchen zeigten die drei Chlorbiphenyle Nr. 77, 126 und 169 die höchsten toxikologischen Aktivitäten (Parkinson und Safe, 1987). Diese Verbindungen sind Isostereomere zum "Seveso"-Dioxin, dem 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin (TCDD). Die Verwandtschaftsbeziehung obiger CB zum TCDD ist an drei Strukturmerkmale gebunden: 1. das Fehlen von

ortho Chlorsubstituenten an den beiden aromatischen Ringen; 2. die beiden para-Positionen (4,4'-) sind durch Chlor substituiert; 3. die 3,3'-(und zusätzlich die 5,5'-) Positionen haben Chlorsubstituenten. Bei Chlorbiphenylen mit diesem Substitutionsmuster können die beiden aromatischen Ringe eine coplanare Konformation einnehmen.



2,3,7,8 TCDD



Nr.77

Die molekularen Abstände der Chloratome sind bei einer coplanaren Konformation des 3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyls (Nr.77) vergleichbar mit dem TCDD (McKinney und Singh, 1981), wodurch sich die ähnlichen Ah-Rezeptorbindungseigenschaften erklären lassen (McKinney et al., 1983). Ebenso wie das TCDD stimulieren die Chlorbiphenyle Nr.77, 126 und 169 die Synthese von Cytochrom p-450-Isoenzymen (Parkinson et al., 1980, Farland und Clarke, 1989).

Diese drei CB sind in PCB-Produkten nur in sehr geringen Mengen nachweisbar (Kannan et al., 1987); dennoch sind sie vermutlich die ökologisch bedeutensten CB-Kongeneren (Kannan et al., 1988). Durch Säulenchromatographie an spezieller Aktivkohle gelang es, die coplanaren CB von den übrigen Chlorbiphenylen abzutrennen und in Umweltproben nachzuweisen (Tanabe et al., 1987, Huckins et al., 1988, Kannan et al., 1989).

## 1.2 Chlorbiphenyle in der marinen Umwelt

Erst 1966, also etwa 40 Jahre nach dem Beginn ihrer industriellen Produktion, wurden chlorierte Biphenyle von dem schwedischen Wissenschaftler Jensen (1966) in Fischen und Seevögeln entdeckt. Wegen ihrer großen Beständigkeit gegenüber chemischen Umwandlungen und mikrobiellem Abbau haben sich die Chlorbiphenyle global verteilt und können heute ubiquitär in der Luft, im Wasser und in Organismen nachgewiesen werden. Viele Übersichtsarbeiten befassen sich mit der Verteilung und dem Verhalten von CB in der marinen Umwelt (Duinker und Boon, 1986, Waid, 1986, Harding, 1986, Duinker et al., 1989).

Im marinen Ökosystem können ohne störende Beeinflussungen der Messungen, z.B. durch lokale Einträge aus industriellen Produktionen, Untersuchungen von Transportprozessen, Akkumulationen in Nahrungsketten (z.B. Phytoplankton - Zooplankton - Fische - marine Säugetiere) und Effekten auf Organismen durchgeführt werden.

Besondere Bedeutung für den geochemischen Verbleib von schwerabbaubaren anthropogenen Stoffen haben die Weltozeane, da sie als die Hauptsenken für diese Verbindungen anzusehen sind. In einer Modellstudie (NAS, 1979) wurde von einer in den USA produzierten PCB-Menge von  $6.1 \times 10^8$  kg ausgegangen. Hiervon sind  $8,2 \times 10^7$  kg in die Umwelt gelangt; der Nordatlantik wurde mit 50-80% aller PCB in der Umwelt als die Hauptsenke angesehen, das größte Landreservoir stellen die Sedimente der Flüsse und Seen (6%) dar. Tanabe und Tatsukawa (1986) gehen von einer Weltproduktion von  $12 \times 10^8$  kg Chlorbiphenylen aus;  $4 \times 10^8$  kg sollen in die Umwelt gelangt sein,  $2,3 \times 10^8$  kg (ca. 60%) befinden sich in den Weltmeeren.

Die Konzentrationen von CB in marinen Proben sind sehr unterschiedlich. Im Meerwasser liegen die CB-Gehalte meist weit unter  $1 \text{ ng}$  ( $10^{-12} \text{ g}$ ) pro  $\text{dm}^3$  (IOC, 1984), demgegenüber können in Seehunden aus der Nordsee mehr als 100 mg pro Kilogramm gefunden werden (Reijnders, 1980, Law et al., 1989).

### 1.2.1 Transportwege von Chlorbiphenylen

Der Eintrag von Schadstoffen ins Meer erfolgt hauptsächlich über drei Wege:

- direkte Einleitung, z.B. von industriellen Abwässern;
- Deposition aus der Atmosphäre;
- Zuflüsse von belastetem Flußwasser.

Die Beiträge der verschiedenen Transportwege zur Gesamtbelastung sind selbst für begrenzte Meeresregionen, z.B. die Nordsee, bisher nur unvollständig erfaßt. Die umfangreichsten Untersuchungen wurden für die Great Lakes in den USA durchgeführt; nur für diese Region konnten bisher akzeptable Modellbetrachtungen durchgeführt werden (Eisenreich, 1987, Thomann et al., 1987, Eisenreich et al., 1988). Die Einträge über die Atmosphäre sind hier mit 60-90% die höchsten (Eisenreich et al., 1981).

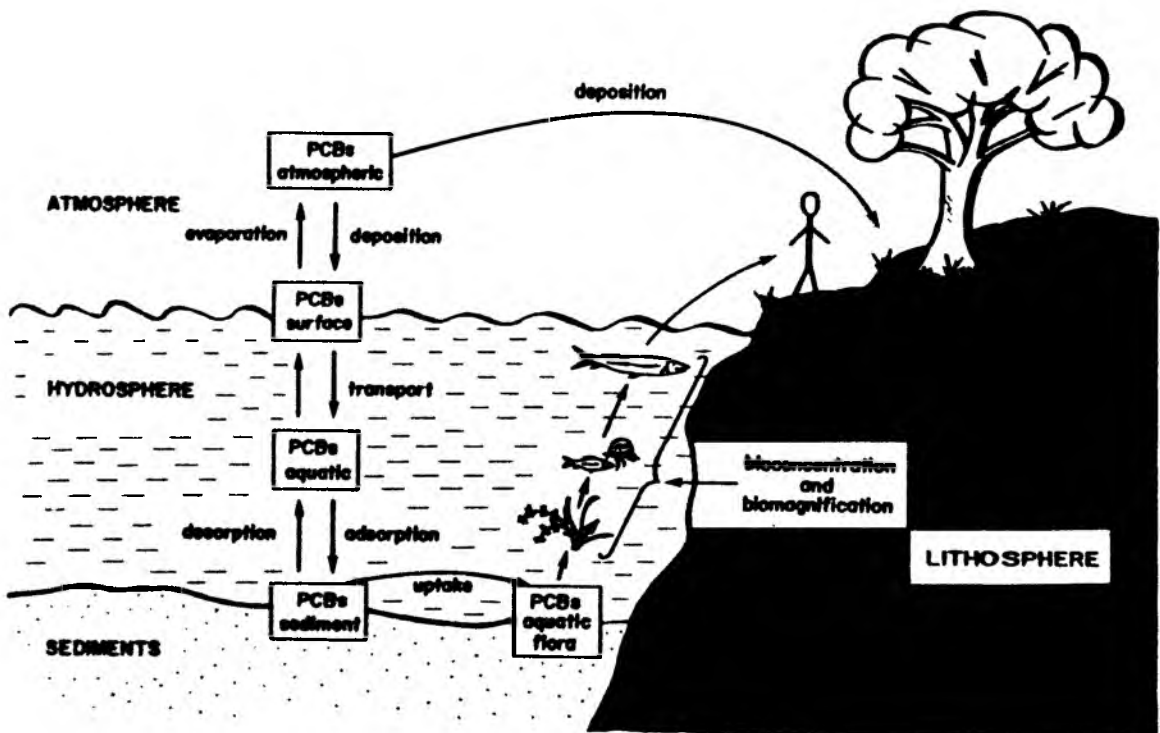


Abb. 1: Transportwege von Chlorbiphenylen in der Umwelt  
(aus: Safe et al., 1987)

In vielen Arbeiten wird auf die überragende Bedeutung des atmosphärischen Transportes von Schadstoffen in siedlungsferne Gegenden hingewiesen (Atlas, 1981, Hargrave et al., 1988, Gregor und Gummer, 1989). Es wird vermutet, daß der Eintrag über die Atmosphäre auch für den Nordatlantik der bedeutendste Prozeß ist (Harvey und Steinhauer, 1974, Bidleman et al., 1981).

In keiner der erwähnten Arbeiten werden jedoch Angaben über die CB-Zusammensetzung der untersuchten Proben gemacht. Nach neueren Auffassungen über die Verteilung von CB in Aerosolen, Regen und Gasphase (Duinker und Bouchertall, 1989) kann angenommen werden, daß überwiegend die niedrig chlorierten Biphenyle, die sich hauptsächlich in der Gasphase befinden, über weite Strecken transportiert werden. Der Eintrag von Stoffen aus der Atmosphäre ins Wasser kann durch Gasaustausch an der Luft-Wasser-Oberflächenschicht, durch Trockendeposition und durch Naßdeposition erfolgen (Mackay et al., 1986). Atlas et al. (1986) vermuten, daß in den Ozeanen Gasaustauschprozesse beim Übergang von CB aus der Atmosphäre ins Wasser dominieren.

In die Nordsee werden organische Schadstoffe gleichermaßen über die Atmosphäre und durch die Fracht der Flüsse transportiert (Gaul, 1987, Salomons et al., 1988, Carlson, 1986). Über die Menge der direkt eingebrachten CB sind keine genauen Angaben zugänglich. Eine quantitative Abschätzung der einzelnen Einträge von CB in die Nordsee ist daher bis heute nicht möglich. Zum einen sind die Erkenntnisse, z.B. über die Beiträge der in die Nordsee mündenden Flüsse, sehr unvollständig (Duinker, 1985, Ernst et al., 1988), zum anderen liegen, besonders über die Deposition aus der Atmosphäre, oft nur ältere Datensätze vor (Holden, 1979, Wells und Johnstone, 1978); diese sollten aus heutiger Sicht nicht mehr zur Interpretation berücksichtigt werden.

Duinker et al. (1984) untersuchten die Verteilung und die Quellen von Chlorbiphenylen in der südlichen Nordsee. Die Belastung des holländischen Wattenmeeres erfolgt überwiegend durch den Rhein. Sie berechneten, daß in den Jahren 1979 bis 1983 durch den Rhein etwa 1800 kg PCB pro Jahr in die Nordsee

transportiert wurden.

Lipophile organische Spurenstoffe können im Wasser in gelöster Form oder an suspendiertes partikuläres Material (SPM) assoziiert vorliegen. Die Verteilung von organischen Verbindungen zwischen gelöster und partikulärer Phase beeinflusst die Transportprozesse dieser Stoffe, ihre chemischen und mikrobiellen Transformationen und die Bioverfügbarkeit für Organismen.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften wie Dampfdruck und Wasserlöslichkeit weisen für die individuellen Chlorbiphenyle große Varianzen auf. In vielen Experimenten wurden mit unterschiedlichen Methoden die Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{ow}$ ) bestimmt (Rapaport und Eisenreich, 1984, Woodburn et al., 1984). Hawker und Connell (1988) kalkulierten die Oktanol-Wasser-Koeffizienten für alle 209 CB, sie geben Werte zwischen  $\log K_{ow} = 4.4$  für das 2-Chlorbiphenyl und  $\log K_{ow} = 8.2$  für das Decachlorbiphenyl an.

Die Wasserlöslichkeit von CB wurde unter anderem aus den Oktanol-Wasser-Koeffizienten berechnet (Brodsky und Ballschmiter, 1989); ein weiterer Ansatz benutzt die Beziehung zwischen der Moleküloberfläche und der Aktivität im Wasser (Oppehuizen et al., 1988). Die Wasserlöslichkeiten von Chlorbiphenylen liegen im Bereich von ca.  $0.1 - 5000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (Oppehuizen et al., 1988, Dickhut et al., 1986, Hutzinger, 1974).

Die Verteilung von CB zwischen Wasserphase und SPM oder Sediment in natürlichen Systemen ist Thema von vielen Untersuchungen (Pavlou und Dexter, 1979, Chiou et al., 1983, Gschwend und Wu, 1985, Duinker, 1986). Unter der Annahme, daß es sich hierbei um ein Gleichgewichtssystem handelt, ist die Gleichgewichtskonstante definiert als (Duinker, 1986):

$$K = C_i / C_w$$

$C_i$  = Gehalt der Verbindung i im SPM

$C_w$  = Gehalt der Verbindung i im Wasser

Die Gleichgewichtskonstanten  $K$  sind abhängig von der Fraktion des organischen Kohlenstoffs ( $f_{ok}$ ) in den Partikeln:

$$K = f_{ok} * C$$

$C$  = Hydrophobie-Verteilungskonstante

Die Durchschnittswerte für  $K$  nehmen für Chlorbiphenyle mit der Chlorzahl zu. Sie liegen im Bereich von etwa  $10^4$  ( $nCl=3$ ) bis  $10^6$  ( $nCl=7$ ).

Duinker (1986) stellte eine Beziehung für die Konzentrationsverhältnisse zwischen gelöster und partikulärer Phase bei unterschiedlichen SPM-Gehalten auf (Abb. 2). Aus der Abbildung 2 ist ersichtlich, daß zum Beispiel eine Verbindung mit  $K=10^5$  bei SPM-Gehalten  $< 1\text{mg}$  überwiegend in gelöster Form vorliegen sollte.

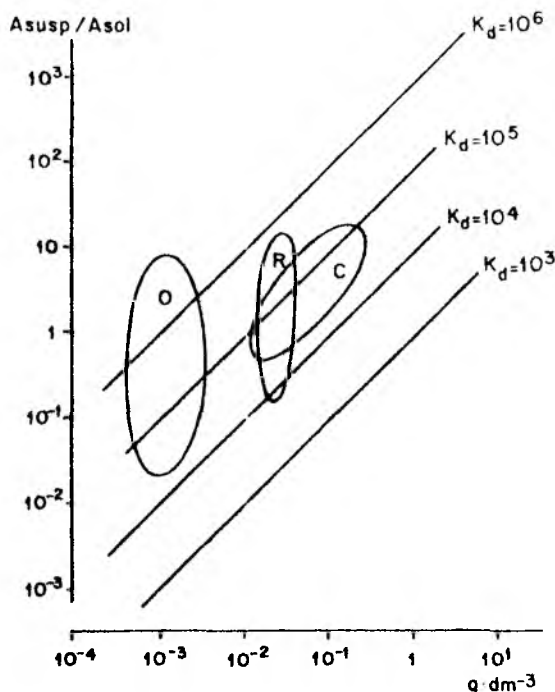


Abb. 2: Konzentrationsverhältnisse für CB mit unterschiedlichen  $K$ -Werten zwischen partikulärer- ( $A_{susp}$ ) und gelöster ( $A_{sol}$ ) Phase in Abhängigkeit von der Partikelmenge pro Volumen. Typische Bereiche für Flüsse (R), Küstenregionen (C) und offene Meeresgebiete (O) sind durch Kreise gekennzeichnet (aus: Duinker 1986).



Die beschriebenen Mechanismen stellten sich in vielen Experimenten als zu grobe Vereinfachung heraus. So zeigten Di Toro und Horzempa (1982), daß in Sedimenten  $K_{desorption}$  größer als  $K_{sorption}$  sein kann. In den Arbeiten von Gschwend und Wu (1985) sowie Brownawell und Farrington (1986) wurde auf den Einfluß der Kolloide, der Mikropartikel und der gelösten organischen Substanz hingewiesen. Duinker (1986) bestimmte im Meerwasser der Nordsee höhere K-Werte als im Küstenbereich und in Flüssen. Dieses führte er auf die Anwesenheit von vielen, relativ kleinen Partikeln mit geringer Dichte in der SPM-Fraktion des Meerwassers zurück.

Die Partikel sind wesentlich an den Transportprozessen von CB in Ästuarien beteiligt. Große Anteile der durch die Flüsse mitgeführten Schwebstoffe, besonders die gröbkörnigen Fraktionen, sedimentieren in den Ästuarien. Die Fraktion der kleinen, leichten Partikel kann mit dem Wasser bis ins offene Meer gelangen (Duinker, 1980). Die Sedimente der in die Nordsee führenden Flüsse und besonders die der Mündungsgebiete sind hoch mit Chlorbiphenylen belastet (Duinker und Hillebrand, 1979, Duinker et al., 1982, Herrmann und Thomas, 1984, Sturm und Gandraß, 1988).

Die CB-Gehalte im SPM in den offenen Meeren sind bisher wenig erforscht. Die Verteilung von Chlorbiphenylen in Nordseesedimenten ergab jedoch Hinweise auf die Transportmechanismen von Partikeln. Die höchsten CB-Konzentrationen wurden in den Sedimenten vor der Norwegischen Küste und der inneren Deutschen Bucht gemessen (Knickmeyer und Steinhart, 1988).

Die Frage nach dem geochemischen Verhalten von Chlorbiphenylen in den Ozeanen kann nur durch Untersuchungen des Partikeltransportes in tiefere Wasserschichten und ins Sediment beantwortet werden. Es wird vermutet, daß auf dem Weg durch die Wassersäule die organischen Spurenstoffe größtenteils wieder in Lösung gehen. Der Fluß von anthropogenen Stoffen aus der ozeanischen Deckschicht soll durch biologische Partikelbildung gesteuert werden (Harding, 1986).

Von mehreren Autoren wurden Chlorbiphenyle in Wassertiefen

unterhalb 1000 m nachgewiesen (Harvey et al. 1974, Tanabe et al. 1982, Krämer und Ballschmiter, 1988). Tanabe und Tatsukawa (1983) bestimmten die Vertikalprofile von CB im Pazifik, im Indischen- und im Antarktischen Ozean; sie fanden keine signifikant unterschiedlichen Konzentrationen in verschiedenen Wassertiefen bis 5000 m. Aus den Produktionsraten (Suess, 1980) kalkultierten Tanabe und Tatsukawa Aufenthaltszeiten zwischen 26 und 44 Tagen für eutrophe und 130 bis 280 Tagen für oligothrophe Meere.

Sinkstofffallen sind speziell für die sehr langen Probenahmeintervalle in großen Wassertiefen geeignet. Knap et al. (1986) untersuchten von 1978 bis 1980 den Transport von CB in der Sargasso See in 3500 m Tiefe. In der Sinkstoffallenfraktion  $<125 \mu\text{m}$  lag der CB-Fluß pro Tag zwischen 1.2 und  $10.8 \text{ ng m}^{-2}$ .

Bisher sind keine Versuche zur gleichzeitigen Bestimmung der individuellen CB-Zusammensetzungen in einem Wasserkörper (partikuläre und gelöste Phase) durchgeführt worden. Aufgrund der unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten und der Oktanol-Wasser-Koeffizienten kann angenommen werden, daß die höher chlorierten CB stärker durch Partikel adsorbiert werden, die Komponenten mit weniger Chlorsubstituenten aber im Tiefenwasser schneller in Lösung gehen und daher einen relativ größeren Anteil haben sollten. Tanabe und Tatsukawa (1986) vermuten dagegen, daß in tiefen Wasserschichten die hochchlorierten Kongeneren angereichert werden.

### 1.2.2 Chlorbiphenyle im Meerwasser

Über die Konzentrationen von Chlorbiphenylen im Meerwasser bestehen kontroverse Meinungen. Die Methoden zur Anreicherung von organischen Spurenstoffen aus Wasser sind zur Zeit noch nicht endgültig entwickelt und ausreichend erprobt worden. Die Erfassung der Belastung der Weltozeane mit anthropogenen organischen Verbindungen ist daher bisher sehr unzureichend.

Chlorbiphenyle liegen im Meerwasser, bei SPM-Gehalten  $<1 \text{ mg}$

$\text{dm}^{-3}$ , überwiegend in gelöster Form vor. Über die an partikuläres Material im Meerwasser adsorbierten CB ist bisher wenig bekannt. Die Anwesenheit von CB in tieferen Wasserschichten kann aber nur durch Partikeltransport und Resuspension in der Tiefe erklärt werden (Duinker und Boon, 1986). Trotz der sehr geringen Konzentrationen von CB im Meerwasser (Werte  $< 1 \text{ ng dm}^{-3}$  werden allgemein angenommen) stellen die gelösten CB das größte Reservoir in der Umwelt dar (NAS, 1979, Tanabe und Tatsukawa, 1986). Harding (1986) gab eine ausführliche Darstellung der durchgeführten Messungen von Organochlorverbindungen im Meerwasser. Eine Interpretation der in der Literatur angegebenen CB-Konzentrationen aus heutiger Sicht ist schwierig, da die meisten Bestimmungen mehr als zehn Jahre zurückliegen und nur "PCB"-Summenangaben gemacht wurden. Auch wurden unterschiedliche Methoden zur Wasserextraktion, zur Probenaufarbeitung und zur Analyse von CB verwendet.

In den Arbeiten von Harvey et al. (1973 und 1974) wurden im Oberflächen- und Tiefenwasser des Nordatlantiks Konzentrationen zwischen 1 und  $150 \text{ ng dm}^{-3}$  gemessen. In Wassertiefen von 100–3000 m lag die Konzentration im Durchschnitt bei  $1 \text{ ng dm}^{-3}$ ; die Oberflächenwerte sollen von  $25 \text{ ng dm}^{-3}$  im Jahr 1971 bis auf  $1\text{--}2 \text{ ng dm}^{-3}$  (1973) abgenommen haben. Die höchsten Konzentrationen wies der Nordatlantik zwischen  $35^\circ$  und  $45^\circ$  nördlicher Breite auf (Harvey und Steinhauer, 1976); dies führten die Autoren auf die Strömungsverhältnisse, die Hauptwindrichtung und die Bevölkerungsdichte in den USA zurück. Brüggmann und Luckas (1979) fanden auf einer Expeditionsfahrt durch den östlichen Süd- und Nordatlantik mit Werten zwischen 0.6 und  $6.5 \text{ ng dm}^{-3}$  keine signifikanten Unterschiede zwischen der südlichen und nördlichen Hemisphäre.

Berechnungen von Risebrough et al. (1976) und der NAS (1979) zeigten, daß "PCB"-Konzentrationen von  $1\text{--}2 \text{ ng dm}^{-3}$  im Nordatlantik mindestens um den Faktor 10 zu hoch sein müssen, da die daraus resultierende "PCB"-Menge im Wasser des Nordatlantiks die gesamte Weltproduktion übersteigen würde.

Im Pazifik und im Indischen Ozean wurden niedrigere Oberflächenkonzentrationen (zwischen 0.2 und 0.5 ng pro  $\text{dm}^3$ ) als im Atlantik gemessen (Tanabe und Tatsukawa, 1980 und Tanabe et al., 1982). In Vertikalprofilen von der Oberfläche bis in 5000 m Tiefe wurden keine regelmäßigen Konzentrationsunterschiede festgestellt (Tanabe und Tatsukawa, 1983).

In der Nordsee wurden im Jahr 1975 durchschnittlich 1.9 ng  $\text{dm}^{-3}$  "PCB" gefunden (Stadler, 1977). Gaul und Ziebarth (1983) quantifizierten nur die beiden Kongeneren Nr.138 und Nr.180; sie bestimmten für diese Konzentrationen zwischen 0.2 und 1.1 ng pro  $\text{dm}^3$  Meerwasser. Im Bericht des Deutschen Hydrographischen Institutes (1989) für das Jahr 1987 wurde angegeben, daß die CB-Konzentrationen der Kongeneren Nr.138 und 180 in der Nordsee unterhalb der Nachweisgrenze von hier 0.1 ng  $\text{dm}^{-3}$  lagen.

Dawson und Riley (1977) vermuteten, daß Kontaminationen während der Probennahme die Ursache für zu hohe Werte sein können. Durch "in situ"-Extraktionen von 40-50  $\text{dm}^3$  Wasser gelang es ihnen, "PCB"-Konzentrationen zwischen 0.1 und 0.5 ng  $\text{dm}^{-3}$  im Englischen Kanal nachzuweisen. Auch De Lappe et al. (1983) versuchten, Kontaminationen durch Verwendung von Pumpen, Filtern und Extraktoren in einem geschlossenem System zu vermeiden. Sie reicherten die organischen Spurenstoffe aus über 1000  $\text{dm}^3$  Seewasser an und konnten die Nachweisgrenze für individuelle CB bis auf 0.002 ng  $\text{dm}^{-3}$  senken.

### 1.2.3 Anreicherung von Chlorbiphenylen aus Meerwasser

Wegen den sehr niedrigen Konzentrationen von CB im Meerwasser ist, trotz der hohen Empfindlichkeit der GC-ECD-Methode, zum Nachweis eine Anreicherung um den Faktor  $10^4$  bis  $10^6$  notwendig. Zur Extraktion von Wasser stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung:

- Flüssig-Flüssig-Extraktion
- Adsorption an Festphasen

Die einfachste Methode zur Extraktion von lipophilen organischen Verbindungen aus Wasser ist das Ausschütteln mit einem organischen Lösungsmittel. Verschiedene Lösungsmittel wie Dichlormethan, n-Hexan und Cyclohexan fanden Verwendung (Duinker und Hillebrand, 1983b). Die Nachweisgrenze dieser Methode ist abhängig von dem extrahierten Wasservolumen und von der Qualität der verwendeten Lösungsmittel. Gaul und Ziebarth (1983) gaben z.B. für die CB Nr.138 und Nr.180, die aus 10 dm<sup>3</sup> Wasserprobe mit 300 ml n-Hexan extrahiert wurden, Nachweisgrenzen von 0.5 bzw. 0.15 ng dm<sup>-3</sup> an.

Größere Wassermengen von mehreren hundert Litern können durch kontinuierliche Systeme extrahiert werden (Ahnhoff und Josefsson, 1976, Duinker und Hillebrand, 1983b). Der Wasserdurchfluß bei kontinuierlichen Flüssig-Flüssig-Extraktionssystemen betrug jedoch maximal nur 5-6 dm<sup>3</sup> pro Stunde, außerdem benötigten die Apparaturen ständige Kontrolle und es traten Lösungsmittelverluste während des Betriebes auf (IOC, 1984).

Die Anreicherung von organischen Spurenstoffen aus Wasser an Festphasen wurde mit vielen Adsorbentien erprobt (Duinker und Hillebrand, 1983). Am häufigsten wurden Amberlite-XAD-Harze verwendet (Harvey und Steinhauer, 1976, Dawson und Riley, 1977, Picer und Picer, 1980, Tanabe und Tatsukawa, 1983, De Lappe et al., 1983). Mit festen Adsorbentien konnten bei Durchflußraten von 10-30 dm<sup>3</sup> pro Stunde die organischen Stoffe aus über 1000 Litern Seewasser angereichert werden (De Lappe et al., 1983). Gomez-Belinchon et al. (1988) führten parallel Meerwasser-Extraktionen mit XAD-2-Harzen und einem Flüssig-Flüssig-System durch. Sie fanden für aromatische Kohlenwasserstoffe, für Chlorbiphenyle und für Fettsäuren annähernd gleiche Effektivitäten.

Die Zielsetzung der im folgenden beschriebenen experimentellen Untersuchungen bestand

- a) in der Bestimmung der Zusammensetzung von kommerziellen PCB-Gemischen;
- b) in der Entwicklung von Methoden zur Anreicherung und Reinigung von organischen Spurenstoffen aus Meerwasser sowie ihrer gaschromatographischen Analyse;
- c) im Studium der individuellen Zusammensetzung von im Meerwasser gelösten und partikulär gebundenen Chlorbiphenylen;
- d) im Vergleich der CB-Muster von Proben aus unterschiedlichen Wasserkörpern aus dem Nordatlantik und aus der Nordsee.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Anreicherung organischer Spurenstoffe aus Meerwasser

#### 2.1.1 Vorbereitungen im Labor

**Geräte:** Destillationsapparatur mit 6 Liter Dreihalskolben, 1.5m Füllkörperkolonne, Intensivkühler, 1 Liter Sammelzylinder und Steuereinheiten (Normschliff, Wertheim), Rotationsverdampfer (Büchi, Eislungen), Glasampullen, Schliffkolben, Glasgeräte, Aluminiumfolie (Eydam, Kiel).

**Chemikalien:** Aceton, Acetonitril, Dichlormethan, Hexan, Isooktan, Methanol, alle reinst (Merck).

XAD-2, 0.3-1.0 mm, reinst (Serva, Heidelberg), Kieselgel 60, 0.040-0.063 mm (Merck), Glasfaserfilter GF/C, 140 mm Durchmesser (Whatman), Stickstoff 5.0 (Messer Griesheim).

Die Lösungsmittel wurden unter Rückfluß in einen Vorratszylinder (Inhalt 1 Liter) destilliert. Die Destillationsapparatur wurde dabei mit reinem Stickstoff gespült, um mögliche Kontaminationen durch die Umgebungsatmosphäre zu verhindern. Zur Blindwertkontrolle wurden aus dem Vorratsbehälter 100 ml entnommen, am Rotationsverdampfer eingeeengt (der Rotationsverdampfer wurde mit Stickstoff belüftet) und durch einen Stickstoffstrom bis auf etwa 10 µl konzentriert. Hiervon wurden 2 µl in den Gaschromatographen (ECD) injiziert. Das resultierende Chromatogramm durfte keine Signale oberhalb der Laufzeit von 5 Minuten zeigen (vergl. Abb.3), andernfalls wurde das Lösungsmittel noch einmal destilliert. Lösungsmittel, die zur Extraktion von Proben und deren Aufarbeitung verwendet werden sollten, wurden in Glasampullen (Inhalt 50, 100 und 200 ml) unter N<sub>2</sub> abgeschmolzen. Alle destillierten Lösungsmittel wurden bei -20°C gelagert.

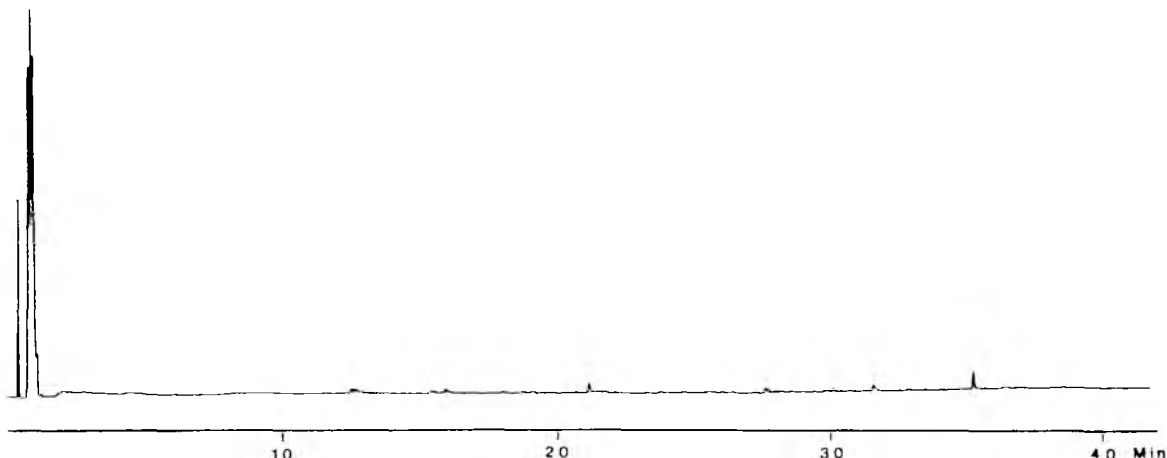


Abb. 3: ECD-Chromatogramm eines Lösungsmittel (n-Hexan)-  
Blindwertes (100 ml eingengt bis auf 10  $\mu$ l,  
2  $\mu$ l injiziert).

Die verwendeten Glasgeräte wurden in einem Reinigungsbad (Micasol) gesäubert, anschließend mit Wasser, Aceton und Hexan gespült und nach dem Trocknen mit Glasstopfen dicht verschlossen oder in Aluminiumfolie aufbewahrt. Vor jeder Benutzung wurden sie nochmals mit Hexan gereinigt. Alle zur Probenahme benötigten Schläuche, Anschlußteile und Ventile wurden mit Aceton und Hexan gespült, mit Stickstoff trocken-geblasen und verschlossen (Aluminiumfolie).

Die Glasampullen, die Aluminiumfolie und die Glasfaserfilter wurden 24 Stunden im Muffelofen ausgeheizt (450°C). Das Kieselgel wurde mit Aceton und Hexan extrahiert; der Hexanextrakt wurde zur Blindwertkontrolle eingengt und gaschromatographisch kontrolliert. Das in einer Trockenspistole bei 120°C aktivierte Adsorbens wurde portionsweise in 10 ml Glasampullen abgeschmolzen.

Kommerzielles XAD-2 (reinst) Material wurde zuerst in einen Kolben mit Wasser und Aceton (10%) gegeben; die Poren des Harzes füllten sich mit Wasser, und die Kugeln sanken zu Boden. Danach wurde das überstehende Wasser mit den fein verteilten Partikeln dekantiert. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis die Lösung klar blieb. Anschließend wurde das XAD Harz aufgeschüttelt, in die Extraktionshülsen gespült und in einer Extraktionsapparatur (s.2.1.3) jeweils sechs Stunden



der Reihe nach mit Methanol, Aceton, Hexan und Acetonitril-/Wasser (15%) gereinigt. Zur Lagerung wurden die XAD-Extraktionshülsen mit Wasser (10% Aceton) gefüllt und mit Glasstopfen dicht verschlossen.

Der 400 dm<sup>3</sup> Edelstahlschöpfer (s.2.1.2) wurde bereits vor dem Zusammenbau bei der Herstellung mit Aceton und Hexan von anhaftenden Partikeln und Fettspuren gesäubert.

### 2.1.2 Probennahme auf See

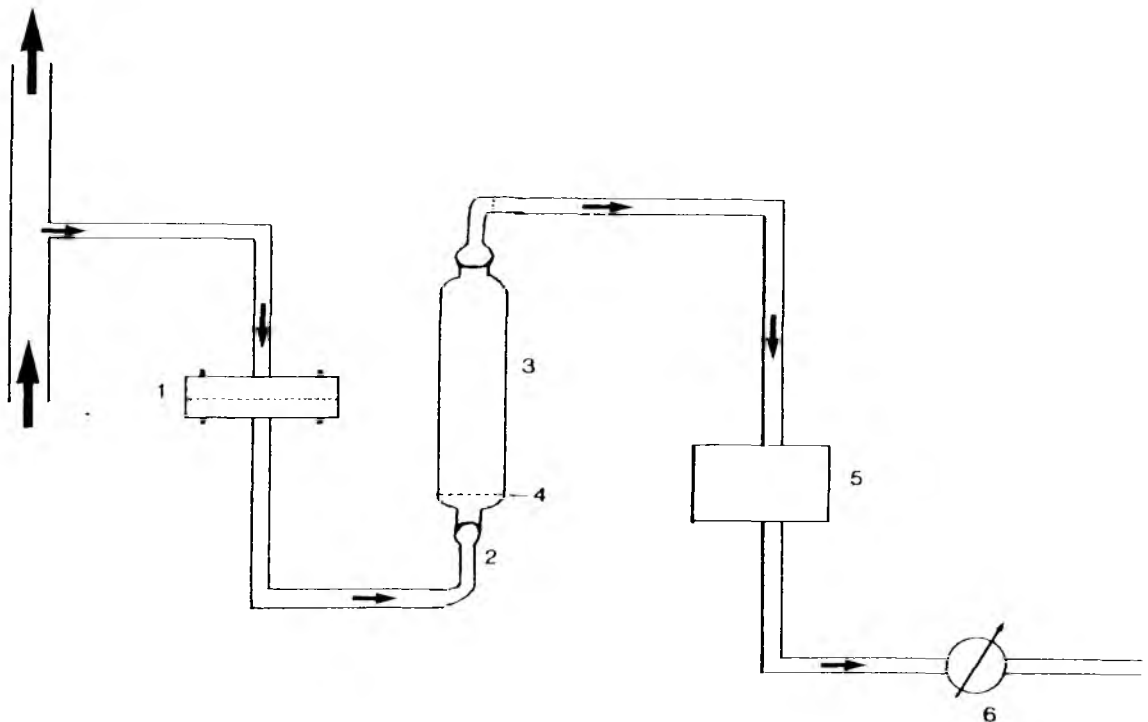
Geräte: Edelstahlschöpfer, Volumen: 400 dm<sup>3</sup> (Hydrobios, Kiel), Teflonzahnradpumpe, 1-100 dm<sup>3</sup> pro Stunde (Verder, Düsseldorf), Druckluft Teflonmembranpumpe, Förderleistung bis 2000 dm<sup>3</sup> Seewasser pro Stunde (Depa, Düsseldorf), Teflonventile und Verbindungsstücke (Labomatic, Sinsheim), Ansaugrohr aus Teflon mit Stahlummantelung (Werkstatt Institut für Meereskunde, Kiel), Polyethylen- und Teflonschläuche, Filterhalter, 142 mm Durchmesser (Sartorius, Kiel), Stickstoff (reinst 5.0), Reinstraumarbeitsbank (Heraeus).

Die Probennahme von Oberflächenwasser erfolgte mit einem Pumpsystem, Meerwasser größerer Tiefe wurde mit einem Edelstahlschöpfer genommen.

a) Das verwendete Pumpsystem wurde von Kremling (1985) zur kontaminationsfreien Probennahme von Seewasser für Spurenmessungen beschrieben. Hierbei wurde kontinuierlich während der Fahrt des Schiffes Wasser aus etwa 6 m Tiefe (ca. 1.2 m<sup>3</sup> pro Stunde) durch ein Ansaugrohr (aus Edelstahl und Teflon) unterhalb des Schiffsrumpfes mit einer Druckluftmembranpumpe gefördert. Der größte Teil des Wassers dient zum Spülen des gesamten Systems, an mehreren Stellen sind Dreiwegeventile (aus Teflon) zur Probenabnahme eingebaut.

Zu Beginn der Fahrt wurde das System zwei Stunden mit Meerwasser gespült. Für die Probennahme wurden in einer Reinstraumarbeitsbank 25 dm<sup>3</sup> Wasser pro Stunde abgeteilt, filtriert (GF/C, 140 mm Durchmesser) und mit XAD-2 extra-

hiert. Zur Regelung des Durchflusses wurde eine weitere Pumpe eingebaut.



- 1 = Filterhalter
- 2 = Kugelschliffanschluß
- 3 = XAD-2 Hülse
- 4 = Fritte
- 5 = Pumpe
- 6 = Durchflußmeßgerät

Abb. 4: Schema des geschlossenen Pump- und Extraktionssystems

b) Die Tiefenwasserproben wurden mit einem 400 dm<sup>3</sup> Edelstahlschöpfer genommen. Der Schöpfer arbeitet nach einem von Gerard und Ewing (1961) beschriebenen Prinzip. Während des Fierens durch die Wassersäule wird das Wasser im Schöpfer durch Druck auf die Haube ständig erneuert (vergl. Abb.5); hierdurch werden alle 40 m 99% des Volumens ausgetauscht (Roether 1971). Vor jeder Probenahme wurde der Schöpfer mit Hexan und Aceton gereinigt, unter Stickstoffatmosphäre gesetzt und verschlossen. Erst unmittelbar vor dem Einsetzen ins Wasser wurde der Deckel geöffnet. Um eine mögliche Kontamination durch die Oberflächenwasserschicht zu entfer-

nen, wurde zuerst auf 1000–2000 m Tiefe gefiert und dabei das Gerät intensiv gespült. Anschließend wurde der Deckel bei der gewünschten Probentiefe geschlossen. Es wurde ein Mindestabstand von 500 m bis zum Sediment eingehalten, um Beeinflussungen durch resuspendierte Sedimentpartikel zu vermeiden. Wieder an Deck wurde im Schöpfer sofort mit reinem Stickstoff ein Überdruck erzeugt. Durch Stickstoffdruck wurde das Seewasser direkt aus dem Schöpfer durch ein geschlossenes System aus Teflonschläuchen, Filtriergestell, Adsorptionseinheit, Pumpe und Durchflußmeßgerät geleitet (vergl. Abb.4). Die ersten 20 dm<sup>3</sup> Meerwasser dienten zum Spülen des gesamten Systems, erst danach wurde das Filter und das Adsorbens eingefügt.

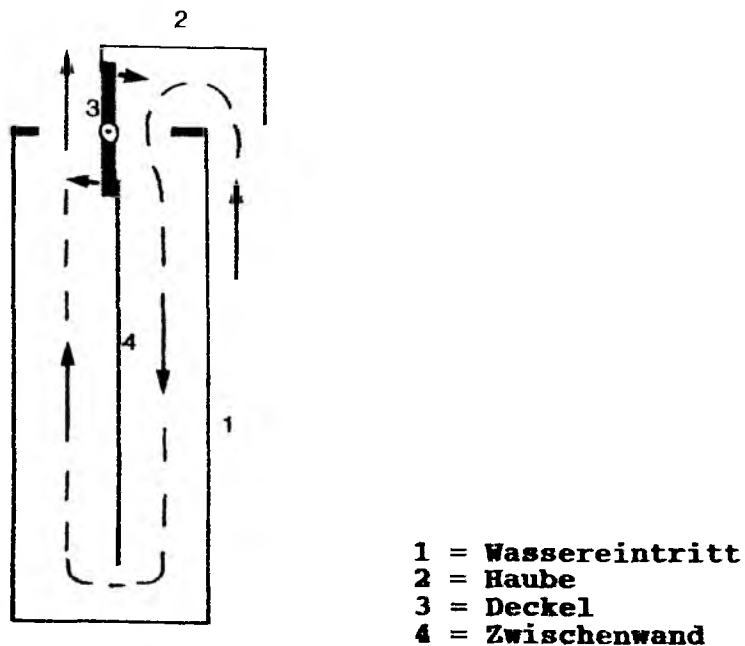


Abb. 5: Prinzip des 400 dm<sup>3</sup>-Edelstahlschöpfers

Die XAD-Kartusche wurde an Bord direkt vor der Wasserextraktion nochmals mit Acetonitril/Wasser (15%) gereinigt. Anschließend wurde ein Blindwert erstellt: Erst wurde das Adsorbens mit Acetonitril/Wasser (15%) in der Extraktionsapparatur zwei Stunden am Rückfluß durchspült, danach wurde das Lösungsmittel (Acetonitril aus abgeschmolzenen Glasampullen) gewechselt und erneut 2 Stunden lang extrahiert. 100 ml des erhaltenen Acetonitril-Wasser Gemisches wurden mit 10 ml

Hexan ausgeschüttelt. Das Hexan wurde bis auf 10  $\mu$ l eingengt, und 2  $\mu$ l wurden in den Gaschromatographen injiziert. Der "Gesamtprozedur-Blank" ergab einen Blindwert, der einer Konzentration von 0.01 pg  $\text{dm}^{-3}$  pro CB-Komponente im Wasser entsprechen würde.

### 2.1.3 Elution von XAD-2 Material

Die Reinigung, die Blindwerterstellung des zu benützenden Adsorbens und die Elution des belegten XAD-2 Materials erfolgten durch Lösungsmittlextraktion in einer nach Ehrhardt (1988) modifizierten Soxhlet-Apparatur. Das Lösungsmittel durchströmte das Adsorbens von unten her und drückte die Luft aus der Kartusche heraus. Dadurch wurde das Harz vollständig benetzt und eine hohe Effizienz erreicht. Durch die Apparatur wurde Stickstoff geleitet, um Kontaminationen durch die Umgebungsluft zu verhindern.

Die aus Meerwasser extrahierten Verbindungen wurden mit 150 ml Acetonitril/Wasser (15%) eluiert (3 Stunden). Anschließend wurde der Extrakt am Rotationsverdampfer bis auf ca. 50 ml eingengt und dreimal mit je 10 ml n-Hexan ausgeschüttelt. Die Hexanphasen wurden eingengt und mit Natriumsulfat getrocknet.

## 2.2 Aufarbeitung der Extrakte für die gaschromatographische Trennung

### 2.2.1 Adsorptionschromatographie mit Kieselgel

Geräte: Mikrokolonne (20 cm lang, 5.0 cm innerer Durchmesser mit 15 ml Vorratsgefäß, unteres Ende mit Glaswolle verschlossen), Spitzkolben (20 ml), Kieselgel 60 für die Säulenchromatographie (Merck).

Mit den getrockneten Hexanextrakten (2.1.3) wurde eine Gruppentrennung durch Säulenchromatographie mit Kieselgel, wie im IOC Report Nr.26 (1984) beschrieben, durchgeführt. Die Mikro-

kolonne, gefüllt mit ca. 2 g Kieselgel, wurde vor der Probeaufgabe mit Dichlormethan und Hexan gewaschen. Zur Blindwertkontrolle wurden 15 ml Hexaneluat bis auf 10 µl eingengt und gaschromatographisch (ECD) untersucht. Anschließend wurden die bis auf etwa 1 ml eingengten Proben chromatographiert.

Die Lösungsmittel wurden mit reinem Stickstoff durch das Adsorptionsmittel gedrückt. Folgende Fraktionen wurden genommen:

1. 0 - 10 ml n-Hexan
2. 10 - 25 ml n-Hexan/Dichlormethan (10%)
3. 25 - 40 ml Dichlormethan

Unter diesen Bedingungen enthielt die erste Fraktion alle Chlorbiphenyle, die Chlorbenzole, Aldrin und das p,p'-DDE sowie mögliche andere unpolare Verbindungen. In der zweiten Fraktion befinden sich weitere Pestizide, z.B. die Hexachlorcyclohexane (HCH), DDD und DDT, und in der dritten Fraktion die polareren Substanzen. Die erste Fraktion wurde für die gaschromatographischen Analysen auf CB eingengt und in zur Spitze ausgezogenen Glasampullen (0.5 ml) durch einen Stickstoffstrom bis auf 20 - 50 µl konzentriert.

### 2.2.2 HPLC Reinigung

Geräte: Constametric III Hochdruckpumpe (Milton Roy), Reodyne Injektor mit 200 µl Probenschleife, Schliffreagenzgläser (3 ml),

Trennsäule: Nucleosil 100-5, 200 \* 4 mm i.D. (Machery-Nagel, Düren).

Standardlösungen in Isooktan:

a) n-Alkane (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>), n-Alkene (C<sub>16:1</sub>-C<sub>20:1</sub>; C<sub>22:1</sub>) und Pristan; je 1 mg in 20 ml.

b) Aromaten: 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Ethylnaphthalin, Dimethylnaphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, 9-Methylantracen, Pyren, Fluoranthren, Chrysen; je 1 mg in 20 ml.

c) Pestizide: α-HCH, Lindan, Hexachlorbenzol, Heptachlor,

Heptachlorepoxyd, Dieldrin, Aldrin, Mirex, pp'-DDT, pp'-DDE, pp'-DDD; 100 ng pro Komponente in 1 ml.

d) Chlorbiphenyle: Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180; je 50 ng in 1 ml.

e) Toxaphen, 1000 ng in 1 ml.

Mit den Standardlösungen wurden Versuche zur quantitativen Trennung der Chlorbiphenyle von Verbindungen durchgeführt, die die gaschromatographischen Trennungen stören könnten. Die Fraktionierung der verschiedenen Substanzklassen durch unterschiedliche Lösungsmittelgemische wird in Kapitel 3.5 dieser Arbeit beschrieben.

Die "PCB-Fraktion" lag in der Regel zwischen 2.5 und 4.5 ml Pentan. Die mit Acetonitril/Wasser extrahierten Meerwasserproben wurden wie oben beschrieben mit Hexan ausgeschüttelt, getrocknet und bis auf 200  $\mu$ l eingeeengt. Dieser Extrakt wurde mit der HPLC für die gaschromatographische Analyse vorgetrennt. Die "PCB-Fraktion" der HPLC-Trennung wurde bis auf 20-50  $\mu$ l eingeeengt und zur Aufbewahrung in Glasampullen unter Stickstoff abgeschmolzen. Vor jeder Gruppentrennung von Meerwasserextrakten mit der HPLC wurde ein Standardgemisch aus CB Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180, HCB, Heptachlor und Lindan in 0.5 ml Fraktionen getrennt und gaschromatographisch untersucht. Hieraus wurden die Elutionsvolumen für die einzelnen Fraktionen kontrolliert (s. Ergebnisteil).

Der Anteil an Lipiden, die die HPLC-Trennung stören würden, war in den Meerwasserextrakten nur sehr klein. Bei den Meerwasserextrakten war daher vor der HPLC-Trennung keine Reinigung durch Filtration über basisches Aluminiumoxid notwendig.

## 2.3 Gaschromatographische Trennung

### 2.3.1 Eindimensionale Gaschromatographie

Gaschromatograph: Siemens-Sichromat-1, mit Trivector 2000 Auswerte- und Steuereinheit (SES).

**Injektor:** PTV (Programmierbarer Temperaturverdampfer), Direktaufgabesystem.

**Kapillartrennsäulen:** a) 50 m, 0.32 mm i.D., SE-54 (0.25  $\mu$ m), (ICT, Frankfurt), Trägergasdruck ( $H_2$ ) 0.9 bar.

b) 30 m, 0.32 mm i. D., OV-210 (0.25  $\mu$ m) (ICT, Frankfurt), Trägergasdruck ( $H_2$ ) 0.4 bar.

**Detektor:**  $^{63}Ni$ -ECD (300°C).

**Temperaturprogramm:** Starttemperatur 100°C, mit 5°C pro Minute bis 170°C, dann mit 3°C / Minute bis zur Endtemperatur 250°C, diese wurde 5 Minuten gehalten.

Die mit SE-54 belegte Kapillarssäule diente zur Trennung der Probengemische für die quantitativen Bestimmungen. Injiziert wurden je 2  $\mu$ l; durch eine Modifikation wurde der PTV-Injektor auf On-column Betrieb umgerüstet.

### 2.3.2 Multidimensionale Gaschromatographie

**Doppelofengaschromatograph:** Siemens-Sichromat-2, mit Tri-vector 2000 Auswerte- und Steuereinheit.

**Injektor:** PTV- Direktaufgabesystem.

**Monitordetektor:**  $^{63}Ni$ -ECD, **Hauptdetektor:**  $^{63}Ni$ -ECD (300°C).

**Kapillartrennsäulen:** Ofen-1: 25 m, 0.32 mm i.D., SE-54 (0.25  $\mu$ m) (ICT, Frankfurt).

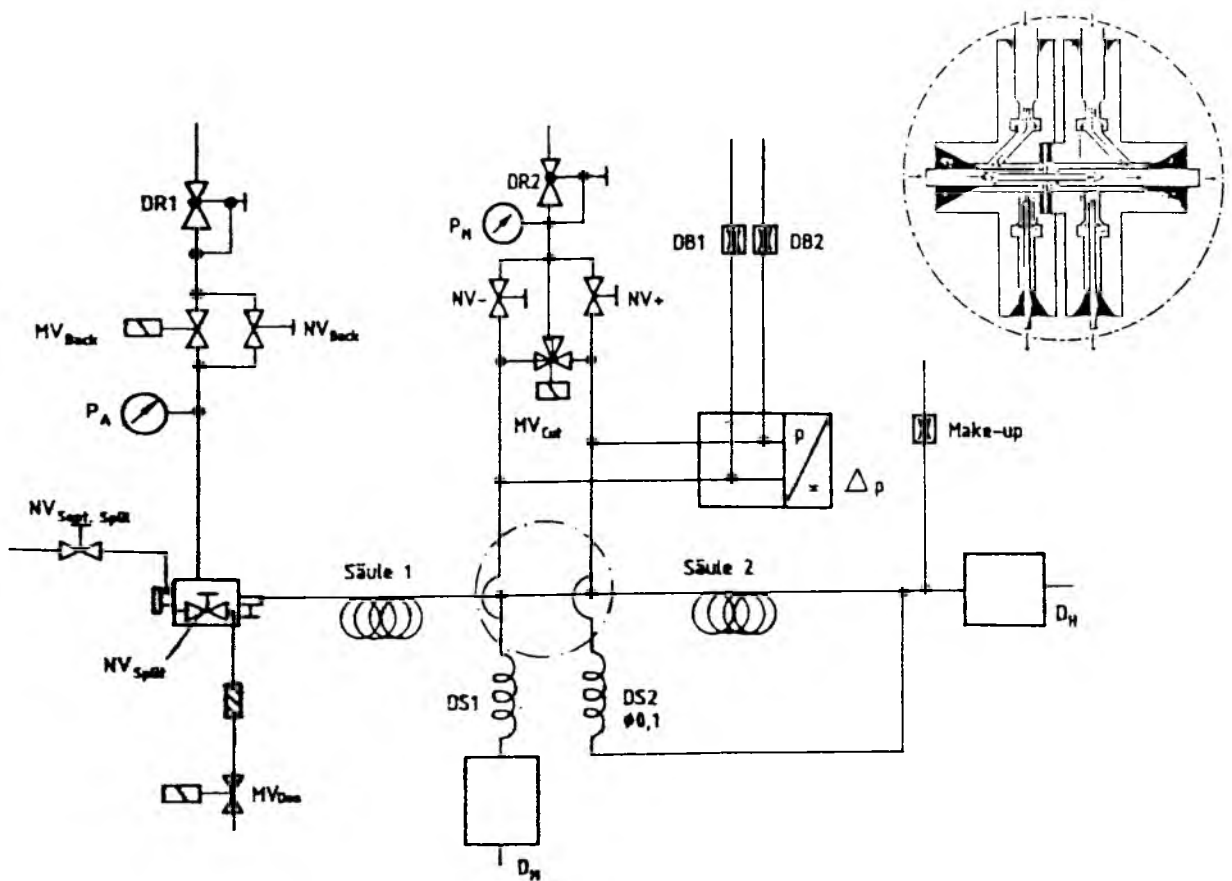
Ofen-2: 30 m, 0.32 i.D., OV-210 (0.25  $\mu$ m) (ICT, Frankfurt) oder 50 m, 0.32 mm i.D.,  $C_{87}$  (0.20  $\mu$ m) (Chrompack).

**Trägergasdruck ( $H_2$ ):** erste Säule 0.8 bar, zweite Säule 0.4 bar.

**Temperaturprogramm:** erste Säule von 140°C bis 250°C mit 4° pro Minute, zweite Säule (OV-210) nach 20 Minuten bei 160°C mit 4°C Min<sup>-1</sup> bis 230°C oder ( $C_{87}$ ) nach 20 Minuten bei 190 °C mit

4°C pro Minute bis 220 °C.

Die hier verwendete Kupplung von gaschromatographischen Trennsäulen beruht auf einem von Deans entwickelten Prinzip. Durch eine im Probenweg ventillose Schaltung können die Techniken "heart cutting", das Transferieren von Teilen des Eluates der ersten Säule auf eine weitere, und "backflush", das Zurückspülen von Komponenten auf der Trennsäule, durchgeführt werden (Deans 1968, Deans 1981).



NV = Nadelventil  
 DS = Drosselkapillare  
 MV = Magnetventil  
 P<sub>A</sub>/P<sub>M</sub> = Trägergasdruck  
 D<sub>M</sub> = Monitor-Detektor  
 D<sub>H</sub> = Haupt-Detektor

Abb. 6: Schematische Darstellung der "Live"-Schaltung und Aufbau des "Live-T-Stückes (links oben)



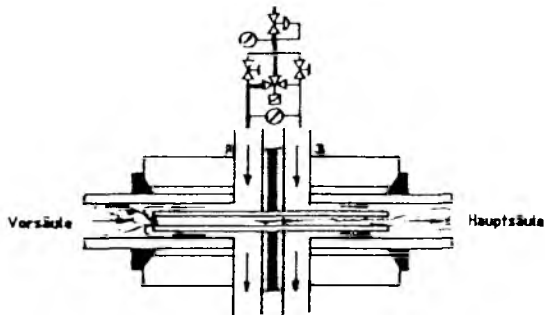
Das von Siemens weiterentwickelte GC-System besteht aus zwei separat steuerbaren Ofenräumen, in jedem Ofenraum befindet sich eine Kapillartrennsäule. Die Trennsäulen sind durch das sogenannte "Live-T-Stück" miteinander verbunden, in diesem sind beide Trennsäulen über eine Platin- Iridium- Koppelkapillare geschoben. Der Trägergasfluß in der Koppelkapillare und damit auch in den beiden Trennsäulen ist durch Druckänderungen am "Live-T-Stück" variierbar (Schomburg et al., 1982 und 1985).

Die "Live"-Schaltung ist eine pneumatische Brückenschaltung nach dem Prinzip der Wheatstone'schen Brückenschaltung. Die Nadelventile NV+ und NV- (vergl. Abb. 6) und die Drosselkapillaren DS1 und DS2 sind die Strömungswiderstände der Brückenschaltung, die in den Brückenzweigen liegen. An einer Brückendiagonalen liegt der Trägergasdruck  $P_M$  an, der eine Strömung über beide Brückenzweige erzeugt. Der Differenzdruck an der anderen Brückendiagonalen läßt sich mit NV+ positiv und mit NV- negativ einstellen und mit dem Magnetventil MV<sub>cut</sub> schlagartig umschalten. Dadurch kann man Strömung und Strömungsrichtung in der Koppelkapillare verändern. Die Magnet-Nadelventilkombination BACK erlaubt es, den Trägergasdruck  $P_A$  so abzusenken, daß sich die Strömungsrichtung in der Säule 1 umkehrt (Siemens, Sichromat 2 Betriebsanleitung).

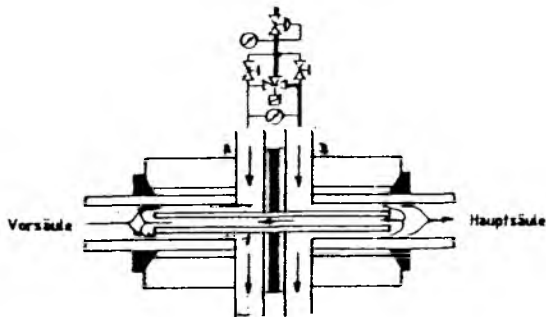
In der Praxis stellte der Abgleich der "Live"-Schaltung die größte Schwierigkeit dar. Insgesamt mußten sechs voneinander abhängige Größen eingestellt werden. Als erstes wurden die Trägergasdrücke  $P_A$  und  $P_M$  so eingestellt, daß eine gute Trennleistung der Trennsäulen erwartet wurde. Es war günstig, zwei Kapillaren ungefähr gleicher Länge zu benutzen; z.B. ist bei einer 30 m Kapillare mit  $P_A = 0.8$  bar und  $P_M = 0.4$  bar der Druck auf beiden Säulen 0.4 bar, da  $P_A$  auf  $P_M$  endet. Zum Einstellen der Magnet-Nadelventile wurde Lösungsmittel injiziert und die Ventile NV+/NV- wurden so eingestellt, daß bei "Cut-ein" Betrieb kein Signal auf dem Monitordetektor erschien und bei "Cut-aus" der Hauptdetektor kein Signal zeigte. War durch Veränderung der Nadelventile kein vollständiger Abgleich durchführbar, mußten die Gasströme durch die Drosseln (die Widerstände in der Brückenschaltung) durch

Kürzen oder Verlängern der Drosselkapillaren verändert werden.

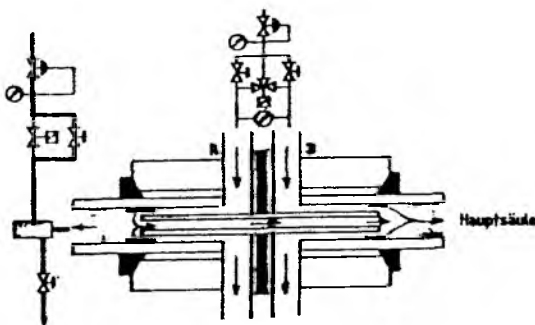
Mit der "Live"-Schaltung sind drei Betriebsarten möglich:



1) Cut = ein: das Trägergas von der Vorsäule strömt vollständig durch die Koppelkapillare über die Hauptsäule zum Hauptdetektor ( $D_m$ ).



2) Cut = aus: Trägergas 2 strömt rückwärts durch die Koppelkapillare, so daß das Trägergas der Vorsäule durch den Ringspalt zwischen Koppelkapillare und Säuleninnenwand auf den Monitor-detektor ( $D_m$ ) gespült wird.



3) Backflush:  $P_m$  ist viel höher als  $P_A$ , das Trägergas 2 strömt dann rückwärts durch die Vorsäule.

Abb. 7: Trägergasflüsse im "Live-T-Stück"

## 2.4 Referenzmaterialien

### 2.4.1 Kommerzielle Standardverbindungen

141 individuelle Chlorbiphenyle wurden als Festsubstanz (1-10 mg) oder als Lösung (10 mg/ml) in Isooktan erworben (Promochem, Wesel). Aus diesen wurden Stammlösungen für die gaschromatographische Analyse mit den Konzentrationen 10 ng/ $\mu$ l (FID) und 100 pg/ $\mu$ l (ECD) in Isooktan angefertigt. Diese Lösungen wurden gaschromatographisch mit ECD und FID Detektoren auf ihre Reinheit überprüft (Herstellerangabe >98%). Die Retentionszeiten der Einzelverbindungen wurden auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule bestimmt und mit den in der Literatur angegebenen Daten (Mullin et al. 1984) verglichen. In einigen Fällen gab es im Chromatogramm mit FID- oder ECD-Detektor Signale, die mehr als 5% des CB-Responses ausmachten. Diese Stammlösungen wurden nicht für Quantifizierungen, sondern nur für qualitative Nachweise benutzt.

Nur bei der mit "PCB Nr.126" bezeichneten Standardverbindung stimmte die gemessene Retentionszeit nicht mit der erwarteten überein. Durch GC/Massenspektrometrie konnte die Substanz als Pentachlorbiphenyl identifiziert werden. Die eindeutige Strukturaufklärung erfolgte durch Aufnahme ihres  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

Zwischen den Kernen der beide Ringe des Biphenylmoleküls lassen sich keine Kopplungen beobachten, das Spektrum kann somit in zwei Teilen interpretiert werden.

a) Zwei Protonen bei 7.15 und 7.45 ppm bilden ein AB-System mit einer Kopplungskonstanten von 8.35 Hz. Diese Kopplungskonstante ist charakteristisch für vicinale H-Atome am Benzolringsystem (Hesse et al. 1979). Ein Proton des AB-Systems ist stark abgeschirmt und zu hohem Feld (7.15 ppm) verschoben, dieses muß in ortho-Position zum Phenylrest stehen (Mullin 1981). Dieser Benzolring ist daher in 2, 3 und 4 Position durch Chloratome bzw. in 5 und 6 Position durch Wasserstoffatome substituiert.

b) Am anderen Ring bilden drei Wasserstoffatome ein ABX-System. Ein Kern ist hochfeldverschoben (7.23 ppm) und steht

somit in ortho-Position (6'-H) am Biphenyl, die Kopplungskonstanten von 8.30 und 2.10 Hz deuten auf ein vicinales (5'-H) und ein Proton in meta-Stellung (2'-H) hin, die Kopplungskonstante  $J_{2',5'}$  beträgt erwartungsgemäß 0.35 Hz (Hesse et al. 1979).

Die sich ergebende Struktur für das Pentachlorbiphenyl (5-H, 6-H, 2'-H, 5'-H, 6'-H = 2,3,3',4,4' Cl) entspricht dem PCB Nr.105. Im folgenden ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum abgebildet:

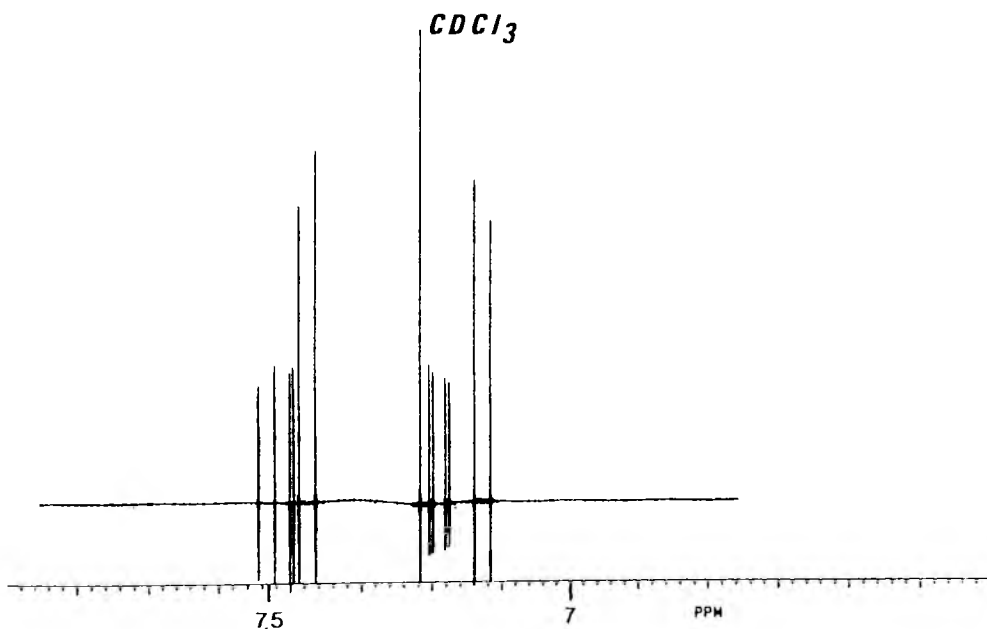


Abb. 8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von CB Nr.105 ( $\text{CDCl}_3$ , 360 MHz)

Zuordnung der Signale in Abb. 8:

5-H: 7.45 ppm, d,  $J_{5,6} = 8.35$  Hz

6-H: 7.15 ppm, d

2'-H: 7.47 ppm, dd,  $J_{2',6'} = 2.1$  Hz,  $J_{2',5'} = 0.35$  Hz

5'-H: 7.52 ppm, dd,  $J_{5',6'} = 8.30$  Hz

6'-H: 7.23 ppm, dd

## 2.4.2 Synthese von Chlorbiphenylen

Wegen der Vielzahl der theoretisch möglichen chlorierten Biphenyle kommt der Synthese von Einzelverbindungen ausschlaggebende Bedeutung zur Identifizierung in technischen Produkten und Umweltproben zu. Bereits 1971 waren 23 individuelle Chlorbiphenyle synthetisiert (Hutzinger 1971). Aber erst in jüngster Zeit wurden von Mullin et al. (1984) alle 209 CB synthetisiert, ihre Struktur durch NMR-Spektroskopie bestätigt und die gaschromatographischen Retentionszeiten für die stationäre Phase SE-54 beschrieben. Übersichtsartikel der Synthesemethoden finden sich bei Hutzinger (1974) und Sawney (1988). Die Verfahren zur Darstellung von CB lassen sich in drei Klassen einteilen:

### a. Aromatische Substitutionsreaktionen über freie Radikale:

Diese Methoden sind gut zur Synthese von unsymmetrischen CB geeignet, von Nachteil sind die häufig auftretenden Nebenreaktionen und die Tatsache, daß oft mehrere Isomere entstehen. Die bekannteste Reaktion dieses Typs ist die Umsetzung von Chloranilinen über Diazoniumsalze mit Benzolderivaten (Gomberg-Bachmann).

### b. Arylkondensationen:

Durch Arylkondensationen sind besonders die symmetrischen CB gut zugänglich. Die bekanntesten sind die Reaktionen nach Ullmann von jodierten Aromaten in der Gegenwart von elementarem Kupfer sowie Kondensationen über Grignard und Organolithiumverbindungen.

### c. Direkte Substitutionen am Biphenyl:

Substitutionen an fertigen Biphenylsystemen sind besonders geeignet, höhere CB zu synthetisieren. Nach Sandmeyer lassen sich z.B. Aminobiphenyle in guten Ausbeuten in die Chlorbiphenyle überführen.

In dieser Arbeit wurden die Chlorbiphenyle durch eine der Gomberg-Bachmann Reaktion verwandte Umsetzung synthetisiert. In einer einstufigen Synthese wurden Chloraniline mit Amylnitrit als Diazotierungsreagenz mit Chlorbenzolen umgesetzt, die Chlorbenzolkomponente diente dabei auch als Lösungsmittel (Cadogan et al. 1966, Hutzinger 1974). Auf

diesem Syntheseweg sind alle 209 chlorierten Biphenyle zugänglich (Mullin et al. 1984). Alle benötigten Ausgangsverbindungen sind kommerziell erhältlich. Der größte Nachteil dieses Reaktionstyps ist, daß bei jeder Umsetzung in Abhängigkeit von der Chlorbenzolkomponente bis zu drei isomere Chlorbiphenyle gebildet werden. Das aus dem Diazoniumsalz entstandene Radikal greift die Chlorbenzolkomponente unselektiv an. Hierbei werden je nach den elektronischen und sterischen Voraussetzungen die möglichen Chlorbiphenyle gebildet. Diese Isomeren können meist nur durch aufwendige präparative Gaschromatographie getrennt werden. Dieser Nachteil war akzeptabel, da die synthetisierten CB aufgrund ihrer gaschromatographischen Retentionszeit eindeutig zuzuordnen waren und die Chlorbiphenyle nicht für quantitative Bestimmungen benötigt wurden.

#### 2.4.2.1 Synthesevorschrift

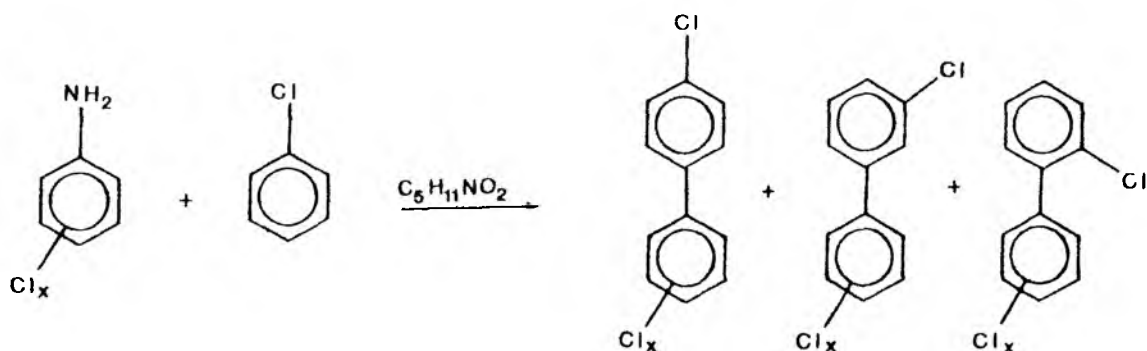


Abb. 9: Die Umsetzung von Chloranilin mit iso-Amylnitrit und Chlorbenzol führt zu drei isomeren Chlorbiphenylen

#### Reagenzien:

2-Chloranilin (2-CA), 3-CA, 4-CA, 2,4-Dichloranilin (2,4-DCA), 2,5-DCA, 2,6-DCA, 3,5-DCA, 1,2,3-Trichloranilin (1,2,3-TCA), 2,3,4-TCA, 3,4,5-TCA, 2,3,5,6-Tetrachloranilin (Aldrich, Steinheim) 1,2-DCB, 1,3-DCB, 1,2,3-TCB, 1,2,4-TCB, 1,2,4,5-TeCB (Aldrich, Steinheim).

**Präparative Dünnschichtplatten:** Kieselgel 60/F<sub>254</sub>, 2 mm Schichtdicke (Merck).

**Durchführung der Synthesen:**

Zu der Lösung von 10 mmol Chloranilin in 100 mmol des entsprechenden Chlorbenzols (s. Anhang Tabelle 1) wurden bei 120°-130°C 20 mmol Isoamylnitrit langsam zugetropft (1 Stunde). Anschließend wurde 12 Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Überschuß der Chlorbenzolkomponente im Vakuum über eine 10 cm Vigreuxkolonne abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wurde in 20 ml Hexan aufgenommen und durch Säulenfiltration mit Hexan als Lösungsmittel über je 10 g Aluminiumoxid und Kieselgel gereinigt. Das Eluat (200 ml Hexan) wurde am Rotationsverdampfer bis auf 5ml eingengt. Etwa 0,5 ml des Rohproduktes wurden zweimal mit 2-3 ml konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und danach mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Gemisch auf präparativen Dünnschichtplatten gereinigt und durch wiederholte Chromatographie getrennt.

Die verwendeten Laufmittel und R<sub>f</sub> Werte sind in Tabelle 1 (Anhang) aufgeführt. Die CB Nr. 36, 41, 45, 46, 51, 59, 64, 68, 71, 76, 91, 95, 132, 177 und 193 wurden nach der dünnschichtchromatographischen Trennung als Einzelkomponenten erhalten, in den anderen Fällen wurden die Isomerengemische verwendet. Die Reinheit der synthetisierten Verbindungen (>90%) wurde mit GC-FID und GC-ECD bestimmt.

#### **2.4.3 Quantifizierung**

Für Quantifizierungen wurden nur CB verwendet, die nach gaschromatographischer Trennung von anderen chlorierten Biphenylen vollständig separiert waren. Die GC-Analysen erfolgten entweder auf einer 50 m langen Kapillarsäule mit SE-54 als stationärer Phase oder mit der MDGC-Technik und einer SE-54/OV-210 oder SE-54/C<sub>8</sub> Säulenkombination. Wegen

der unterschiedlichen Empfindlichkeit des ECD für verschiedene CB wurden Standardlösungen mit genau bekannter Konzentration aus reinen individuellen Chlorbiphenylen hergestellt. Um im Linearitätsbereich des Detektors zu messen, wurden die Konzentrationen der Standardlösungen so gewählt, daß sie ungefähr den Konzentrationen der zu bestimmenden CB in den Proben entsprachen. Bei der gaschromatographischen Trennung wurden vor und nach den zu untersuchenden Proben Standardlösungen injiziert, dabei traten keine größeren Differenzen in der Trennleistung der Kapillare und in der Nachweisempfindlichkeit des ECD auf. Um eine quantitative Probenaufgabe zu erhalten, wurde die On-column Einspritz-Technik mit einem programmierbaren Temperaturverdampfer (PTV) verwendet.



### 3. Ergebnisse

#### 3.1 Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung von kommerziellen PCB-Gemischen

Neun kommerzielle PCB-Gemische mit unterschiedlichen Chlorgehalten wurden untersucht; die Clophens A30, A40, A50 und A60 (Bayer AG, Leverkusen) sowie die Aroclors 1221, 1016, 1242, 1254 und 1260 (Referenzmaterial der Environmental Protection Agency, USA). Von jedem Produkt wurden Stammlösungen mit den Konzentrationen 10 mg in 10 ml in Isooktan angefertigt. Diese wurden für die Bestimmung mit GC/ECD bis auf 1ng/  $\mu$ l (A40, A50, A60, 1242, 1254 und 1260) bzw. 5ng/  $\mu$ l (A30, 1221 und 1016) verdünnt.

Die mit einer 50 m langen, mit SE-54 belegten Kapillarsäule erhaltenen Chromatogramme der PCB-Produkte sind in Abbildung 10 und 11 dargestellt. 87 chromatographische Bereiche (Cluster) wurden nach steigender Retentionszeit definiert. Jeder Cluster enthält einen oder mehrere Peaks, die nicht bis zur Basislinie voneinander getrennt sind. Innerhalb der Bereiche können die von Einzelkomponenten erzeugten Signale direkt übereinanderliegen, eine Schulter am Peak bilden oder es werden kleinere Signale von einer Hauptkomponente mit ähnlicher Retentionszeit überlagert. Cluster mit Peaks nahezu identischer Retentionszeit in unterschiedlichen PCB-Gemischen wurde die gleiche Nummer zugeordnet, um die verschiedenen PCB-Produkte miteinander vergleichen zu können.

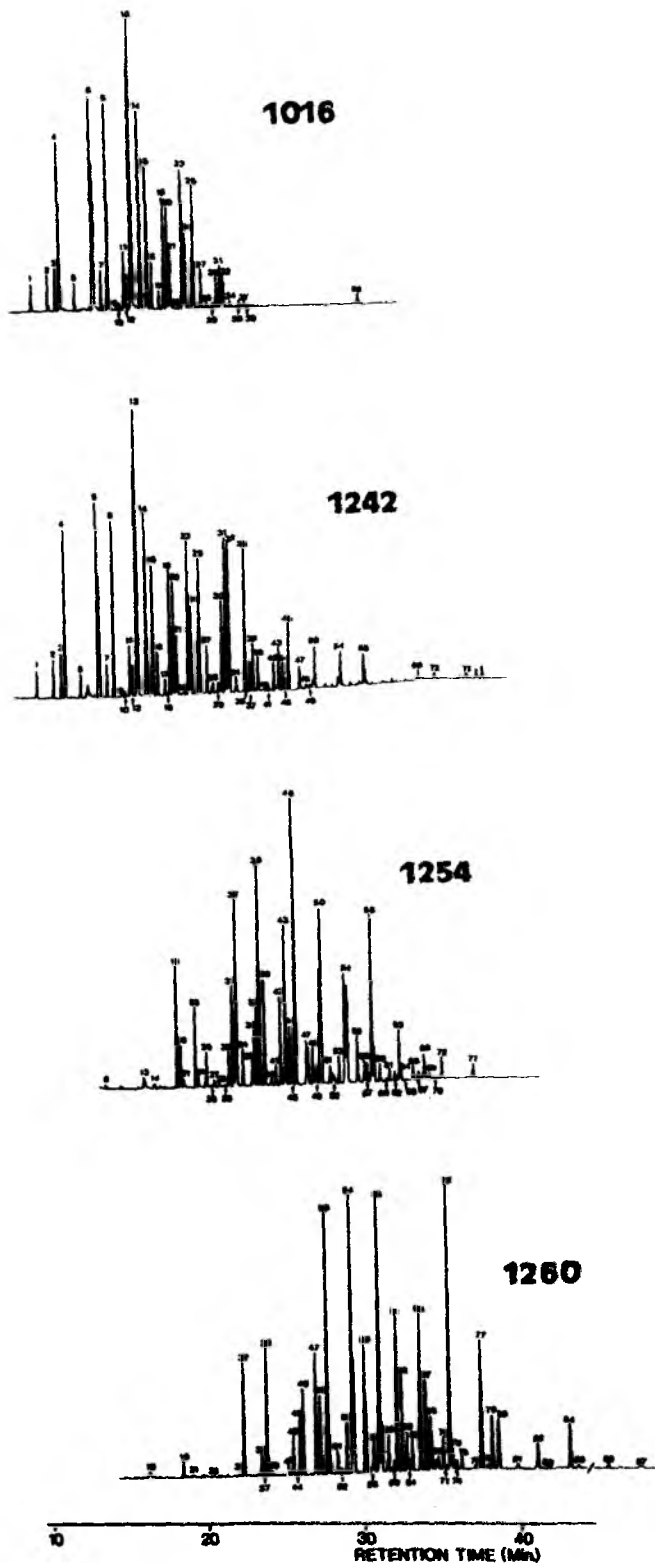
Basis für die Identifizierung der theoretisch möglichen chlorierten Biphenyle innerhalb eines definierten Bereiches waren die von Duinker und Hillebrand (1983) beschriebene Zusammensetzung der Clophene mit 102 individuellen CB als Standardverbindungen und die von Mullin et al. (1984) veröffentlichten relativen Retentionszeiten (RRT) von allen 209 Chlorbiphenylen (mit Octachlornaphthalin als internen Standard) für mit SE-54 belegte Kapillarsäulen. In dieser Arbeit wurden daher auch Kapillarsäulen mit SE-54 als stationärer Phase zur Quantifizierung in der eindimensionalen

Gaschromatographie und in der multidimensionalen GC als erste Säule verwendet. Unter den hier benutzten gaschromatographischen Bedingungen waren CB, deren Unterschied in den relativen Retentionszeiten größer als 0.0020 (dies entsprach einem Unterschied in der Retentionszeit von ungefähr 0.1 Minuten) ist, bis zur Basislinie voneinander getrennt und waren daher unterschiedlichen Clustern zuzuordnen.

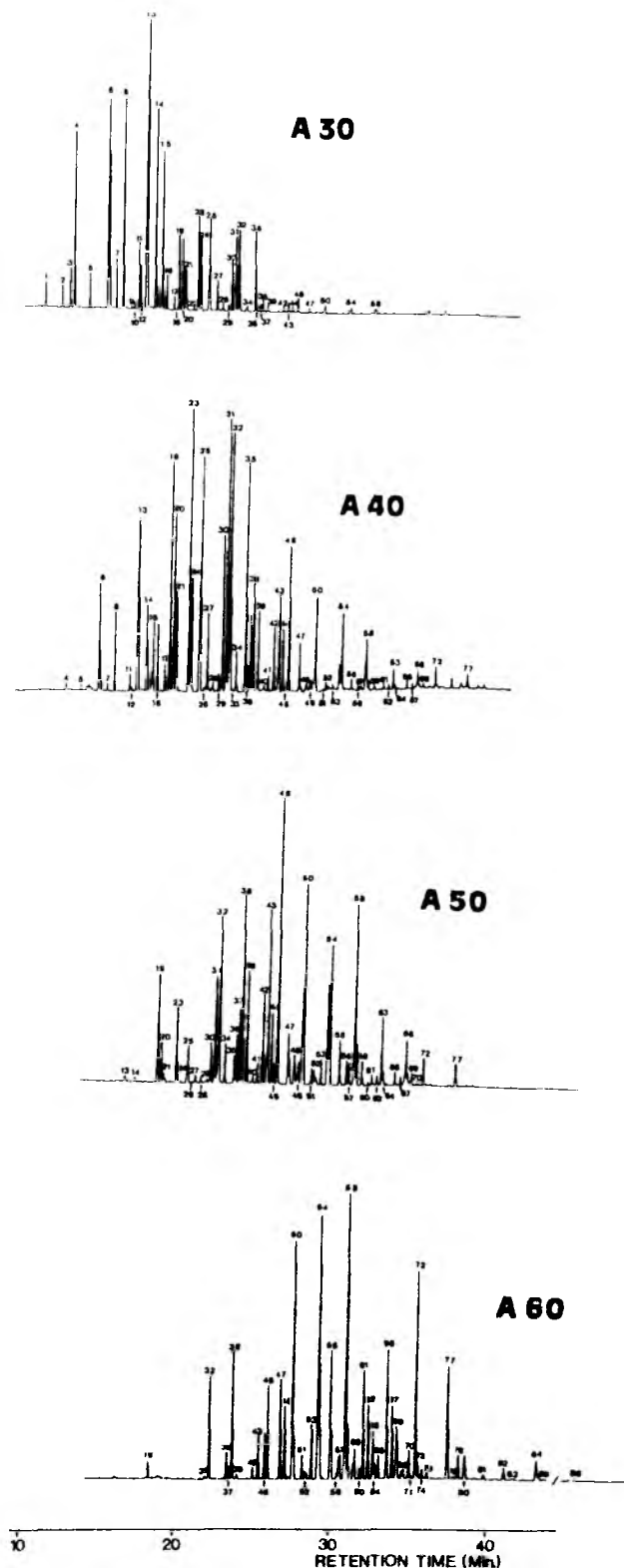
In der folgenden Tabelle ist am Beispiel der Bereiche 11 bis 14 die theoretische Zuordnung aus den RRT (Mullin et al.) gezeigt:

PCB Nr.	RRT(Mullin)	Cluster
26	.3911	11
25	.3937	12
50	.4007	13
31	.4024	13
28	.4031	13
21	.4135	-
33	.4163	14
20	.417	14
53	.4187	14

Die Zuordnung der Signale in den definierten Bereichen 11 und 12 als CB Komponente NR. 26 bzw. 25 war somit nach Trennung auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule eindeutig möglich, da der Unterschied in den relativen Retentionszeiten dieser beiden benachbarten Komponenten und aller anderen CB  $> 0.0020$  ist und sie daher gaschromatographisch vollständig separiert wurden. Zwischen der Clustern 13 und 14 erscheint in keinem der Chromatogramme ein Signal (vergl. Abb.10 und 11, Anhang), daraus ist auf die Abwesenheit der CB Komponente Nr.21 zu schließen. Im Cluster 13 sind die Differenzen in der relativen Retentionszeit bei drei Chlorbiphenylen (50, 31 und 28) dagegen kleiner als 0.0020, und im Bereich 14 liegen ebenfalls drei CB (33, 20 und 53) dicht beieinander. In den beiden letzten Beispielen kann die qualitative und quantitative Zusammensetzung nicht mit einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule ermittelt werden, da sich jeweils drei Chlorbiphenyle überlagern.



**Abb. 10: ECD-Chromatogramme (50m, SE-54 Kapillarsäule) der Aroclor 1016, 1242, 1254 und 1260 PCB-Gemische. Die bis zur Baseline getrennten Bereiche sind nach steigender Retentionszeit von 1 bis 87 durchnummeriert.**



**Abb. 11:** ECD-Chromatogramme (50m, SE-54 Kapillarsäule) der Clophen A30, A40, A50 und A60 PCB-Gemische. Cluster mit identischer Retentionszeit in den Aroclors und Clophens erhielten die gleiche Nummer (vergl. Abb.10).

Mit Hilfe der MDGC konnten alle auf einer SE-54 Kapillarsäule ungenügend getrennten Peaks vollständig separiert werden.

Hierzu wurden in allen PCB-Gemischen die Komponenten der einzelnen Cluster auf die zweite Säule (OV-210 oder C<sub>8</sub>) transferiert, auf der sie vollständig aufgetrennt wurden (vergl. Abb.12b). Anschließend wurden unter identischen gaschromatographischen Bedingungen (Cutzeiten) die Standardverbindungen der theoretisch möglichen individuellen CB getrennt (Abb.12c).

Nur wenige Chlorbiphenyle ließen sich auch mit einer mit OV-210 belegten zweiten Säule nicht trennen; in diesen Fällen führte MDGC mit einer mit C<sub>8</sub> belegten Kapillare zum Ziel. Im Idealfall konnten alle coeluierenden Komponenten mit einem "Cut" getrennt und in den PCB-Gemischen nachgewiesen werden, wie z.B. beim Cluster 54 die CB Nr. 153, 132 und 105 (Abb.12, Cut 3). Bei dem Bereich 32 (theoretisch CB 93, 66, 80 und 95) dagegen mußten die Cutzeiten so gewählt werden, daß die Komponente 93 nicht miterfaßt wurde (Abb.12, Cut 1), da diese auf der 2.Säule (OV-210) die gleiche Retentionszeit wie CB 95 hat und eine eindeutige Zuordnung sonst nicht möglich wäre. Die exakte Programmierung der Cutzeiten war nur möglich, da bei dem verwendeten Gaschromatographen die Retentionszeiten zwischen zwei hintereinander folgenden GC Läufen sehr stabil waren (Unterschied < 0.02 Min.).

Die Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der kommerziellen Clophen-(A30, A40, A50, A60) und Aroclor-(1016, 1242, 1254, 1260) PCB-Gemische sind in Tabelle 2 (Anhang) zusammengefaßt. Insgesamt wurden 132 individuelle Chlorbiphenyle mit einem Gewichtsanteil > 0.05 % in mindestens einem der Gemische identifiziert. Die drei Monochlorbiphenyle (CB Nr. 1, 2 und 3) sind nicht in der Tabelle aufgeführt. Sie wurden auf der mit SE-54 belegten Kapillarsäule als Einzelpeaks erhalten und sind nur im Aroclor 1221 gefunden worden. In diesem Produkt haben die Monochlorbiphenyle einen Gewichtsanteil von über 50 % (Hutzinger, 1974). In der zweiten und dritten Spalte der Tabelle 2 sind die weiteren 129 in den PCB-Gemischen

enthaltenen CB mit ihrer systematischen Nummer entsprechend den IUPAC Nomenklaturregeln (Hutzinger, 1974) und ihrer Struktur aufgelistet. In dem von Ballschmiter und Zell (1980) eingeführten Nummernsystem wurden den drei CB Nr. 199, 200 und 201 unkorrekte Strukturen zugeordnet, ihre Reihenfolge wurde entsprechend den Regeln korrigiert (Schulte und Malisch, 1983), s. Tabelle 2 und 3. Die korrekte Bezeichnung für das von Ballschmiter und Zell angegebene CB Nr. 199 ist Nr. 200, aus Nr. 200 wird 201 und aus CB Nr. 201 wird 199. Die Konzentrationen der Komponenten in den untersuchten PCB Produkten sind in den Spalten 4-11 angegeben. In der letzten Spalte finden sich die 77 chlorierten Biphenyle, die mit der Untergrenze von 0.05 Gew.% nicht nachweisbar waren. Es wurde unterschieden zwischen CB, deren Abwesenheit aus eindimensionaler GC mit einer SE-54 belegten Kapillare (diese CB sind mit einem \* gekennzeichnet) oder aus zweidimensionaler GC mit einer SE-54/OV-210 oder SE-54/C<sub>8</sub> Säulenkombination ermittelt wurde. Verschiedene Chromatogramme von auf einer SE-54 Kapillare coeluierenden Komponenten, die auf der Hauptsäule getrennt werden konnten, sind in Abbildung 13 und 14 (Anhang) dargestellt.

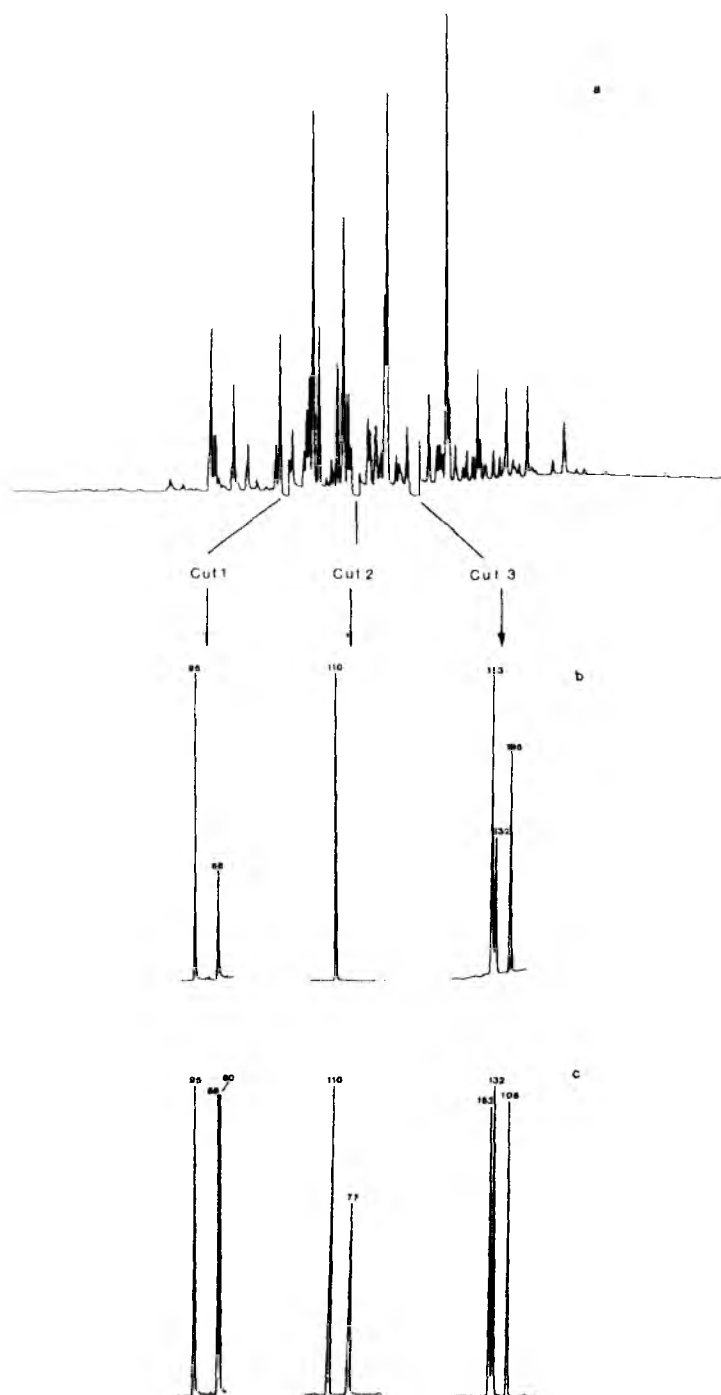
Ein Vergleich der Clophen- und Aroclor-Chromatogramme (Abb. 10 und 11) legt den Schluß nahe, daß Gemische mit ähnlichem Chloranteil aus den gleichen individuellen Komponenten zusammengesetzt sind. Das Chromatogramm des A30 (41.3% Cl) ist qualitativ mit dem des 1242 (42% Cl) vergleichbar. In beiden sind die chlorierten Biphenyle Nr. 8, 18, 17, 33, 31, 28 und 22 als Hauptkomponenten bestimmt worden (Tabelle 2), es existieren aber quantitative Unterschiede. Ebenso stimmen die Gemische A50 (54.3% Cl)/1254 (54% Cl) und A60 (58.9% Cl)/1260 (60% Cl) in ihrer qualitativen Zusammensetzung überein. Erwartungsgemäß stellt das Aroclor 1016 (41% Cl) eine Ausnahme dar, in diesem PCB Gemisch wurde bei der Produktion der Anteil der Penta-, Hexa- und Heptachlorbiphenyle verringert (Hutzinger, 1974). Dies wird bei der Analyse der coeluierenden CB Nr. 66 (Cl<sub>4</sub>) und Nr. 95 (Cl<sub>5</sub>) besonders deutlich, nur in 1016 hat das Pentachlorbiphenyl einen geringeren Anteil gegenüber dem Tetrachlorbiphenyl,

vergl. Tabelle 2 und Abbildung 13 (Anhang). In der Reihe Aroclor 1242-1254-1260 nimmt der Anteil der höherchlorierten CB systematisch zu. In vielen Fällen sind diese für quantitative Aussagen wichtigen Veränderungen nur durch MDGC zu erkennen. So ist das Verhältnis der Hexachlorbiphenyle Nr.153 und 132 in allen Aroclors ungefähr 2 zu 1, die Bedeutung CB Nr.105 im Cluster nimmt dagegen vom 1242 (0.86 Gew.%) zum 1260 (0.07%) sehr deutlich ab, vergl. Tabelle 2 und Abbildung 13 (Anhang).

Die quantitative Bestimmung der in den kommerziellen PCB-Gemischen enthaltenen Komponenten wurde durch Trennung aller Cluster in Einzelpeaks und Vergleich mit Standardverbindungen ermöglicht. Gemische mit gleichem Chlorgehalt hatten auch ähnliche quantitative Zusammensetzungen. Unterschiede wurden in den meisten Fällen erst nach Trennung mit der MDGC erkennbar, z.B. setzt sich der Cluster 6 im A30, 1016 und 1242 aus den CB Nr. 18, 17 und 15 zusammen, im A40 aber nur aus den beiden Trichlorbiphenylen (18 und 17), vergleiche Abbildung 14 (Anhang).

Die Technik der zweidimensionalen Gaschromatographie ermöglicht auch wesentlich höhere Nachweisempfindlichkeiten. Im Aroclor 1260 konnte die Komponente Nr.105 (0.07%) in der Gegenwart von fast 15% der CB Nr.132 und 153 nachgewiesen werden. Solche geringen Signale sind in der eindimensionalen Gaschromatographie nicht zu erkennen. Daher wurde in dieser Arbeit 0.05 Gewichtsprozent als Grenzkonzentration für die Abwesenheit von Chlorbiphenylen in den PCB-Gemischen benutzt.

Achtzehn chlorierte Biphenyle wurden in mindestens einem der Gemische mit einem Anteil von über 5% gefunden. Diese Hauptkomponenten waren die Chlorbiphenyle Nr. 8, 18, 31, 28, 33, 22, 52, 49, 44, 70, 95, 110, 101, 149, 118, 153, 138 und 180, hinzu kamen noch die drei Monochlorbiphenyle. Zweiundfünfzig CB lagen zwischen 1% und 5%, und neunundfünfzig hatten einen Anteil von weniger als 1% in jedem der untersuchten Gemische (vergl. Tabelle 3, Anhang).



**Abb.12:** Chromatogramm des Aroclor 1254 mit der MDGC-Technik. Registrierung durch den Monitordetektor (a) mit den "Cut" Positionen; die Auftrennung auf dem Hauptdetektor (b) und der Vergleich mit den entsprechenden Referenzverbindungen auf dem Hauptdetektor (c).



### **3.1.1 Einzelkomponenten auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule**

In der letzten Spalte der Tabelle 2 sind alle in den PCB-Gemischen nicht enthaltenden Chlorbiphenyle aufgeführt. Mit dieser Information und aus den durch MDGC erhaltenen Ergebnissen über die Zusammensetzung der einzelnen Cluster ergeben sich aus der Tabelle auch alle, unter den verwendeten gaschromatographischen Bedingungen, als Einzelpeaks erhältlichen Komponenten. Wegen der entscheidenden Bedeutung dieser Aussage für eine exakte quantitative Bestimmung von CB in Umweltproben sind die auf einer Kapillarsäule (SE-54) analysierbaren chlorierten Biphenyle in Tabelle 4 (Anhang) zusammengefaßt. Sie sind entsprechend ihrer Chloratomzahl sortiert (Strukturen s. Tabelle 2 und 3, Anhang), CB mit einem Gewichtsanteil von über einem Prozent in einem der PCB Gemische sind mit einem \* gekennzeichnet. Diese Verbindungen sind zur Herstellung von Standardgemischen für Umweltanalysen und gaschromatographischen Bestimmung mit einer SE-54 Kapillarsäule geeignet.

Insgesamt wurden 58 nicht von coeluvierenden CB überlagerte chlorierte Biphenyle identifiziert. Von diesen sind acht Hauptkomponenten mit über 5 Gew.% (Nr. 1, 2, 3, 44, 49, 52, 70 und 180), und weitere 24 CB haben einen Anteil von mehr als einem Prozent. Die Lage der genannten CB in den Aroclors 1016, 1242, 1254 und 1260 kann der Abbildung 15 (Anhang) entnommen werden.

### **3.1.2 Einzelkomponenten auf einer mit OV-210 belegten Kapillarsäule**

Auf einer 30 m langen, mit OV-210 als stationärer Phase belegten Kapillarsäule wurden die relativen Retentionszeiten (RRT) der 132 CB bestimmt. Als interner Standard wurde Octachlornaphthalin (OCN) verwendet (vergl. Tabelle 5 a+b, Anhang). Die Reihenfolge der Chlorbiphenyle in der Tabelle 5a orientiert sich an den von Mullin et al. (1984) veröffent-

lichten RRT für SE-54 Kapillaren (Spalte 2). Diese Darstellungsweise ist auch zur Interpretation von MDGC-Analysen mit der Säulenkombination SE-54/OV-210 nützlich. Zum Beispiel ist ersichtlich, daß die coeluiierenden CB Nr. 10 und Nr.4 (RRT SE-54: 0.2243 und 0.2245) auf der zweiten Säule vollständig getrennt werden können (RRT OV-210: 0.2215 und 0.2283), wobei das CB Nr.10 bei geringerer Retentionszeit detektiert wird. Bei der Gruppe CB Nr.18/15/17 ergibt sich aus Tabelle 4a, daß keine komplette Identifizierung möglich ist, da die Komponenten 18 und 17 auch auf der zweiten Säule nicht getrennt werden können (RRT OV-210: 0.3063 und 0.3065).

Aus dem Chromatogramm des Aroclors 1260 ist ersichtlich (Abb.16), daß CB, deren Unterschied  $> 0.0020$  RRT ist, bis zur Basislinie getrennt wurden. Aus den relativen Retentionszeiten (OV-210) wurden die Chlorbiphenyle ermittelt, die als Einzelpeaks bestimmbar sind. Hierzu wurden die Daten nach den relativen Retentionszeiten für OV-210 sortiert (Tabelle 5b). 62 Chlorbiphenyle wurden voneinander getrennt, hierunter befinden sich 35 Komponenten (Symbol ' in Tabelle 5), die nicht mit SE-54 analysiert werden können. Unter den letztgenannten sind 5 Hauptkomponenten (Nr. 8, 110, 118, 149 und 153) und 14 weitere CB  $> 1$  Gew.% in einem der PCB-Gemische.

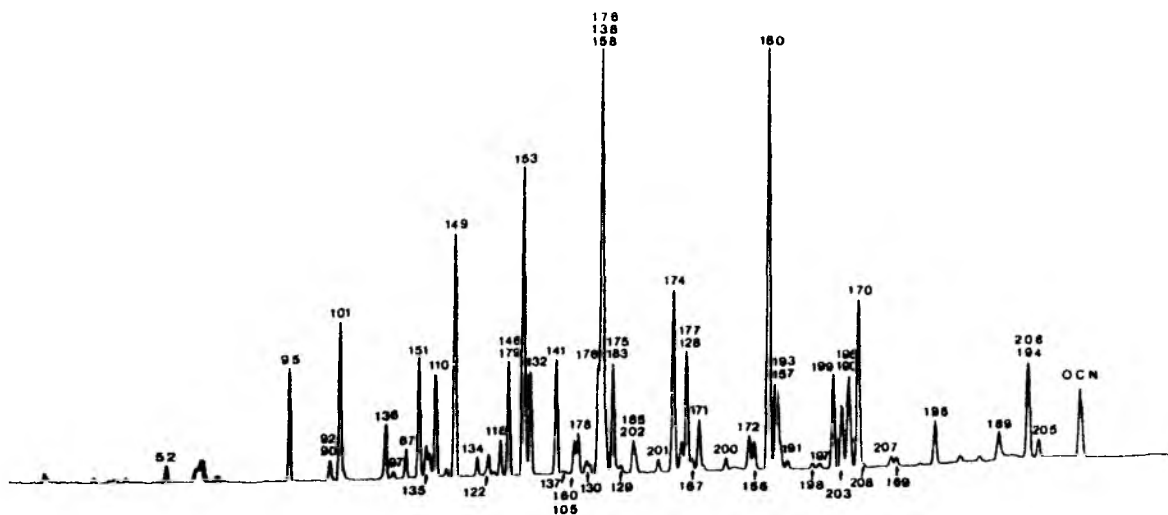


Abb. 16: ECD-Chromatogramm des Aroclor 1260 PCB-Gemisches auf einer mit OV-210 belegten Kapillarsäule (30m).

### 3.2 Untersuchung von Chlorbiphenylen in Meerwasserproben

Zur Untersuchung der Konzentration, Verteilung und Zusammensetzung von Chlorbiphenylen in Meerwasser wurden während sechs Schiffsexpeditionen Proben genommen. Die vier ausgewählten Seegebiete, der östliche Nordatlantik bei ca. 47° N / 20° W, der Nordostatlantik bei den Kapverdischen Inseln, die Nordsee und die Ostsee, weisen große Unterschiede in der Hydrographie und den biologischen Gegebenheiten auf. Sie repräsentieren sowohl durch anthropogene Spurenstoffe stark belastete Meere als auch gering belastete ozeanische Regionen und sind daher für vergleichende Untersuchungen gut geeignet. Insgesamt wurden 31 Meerwasserproben, bestehend aus 50 bis 800 Litern Wasser, filtriert, mit XAD-2 extrahiert, aufgearbeitet und ihre Gehalte an CB gaschromatographisch bestimmt.

#### 3.2.1 Nordostatlantik (Westeuropäisches Becken)

Ein Hauptuntersuchungsgebiet lag im Westeuropäischen Becken zwischen 45°-50° nördlicher Breite und 17°-30° westlicher Länge. Dieses Seegebiet ist Teil von verschiedenen Forschungsprojekten (NOAMP, BIOTRANS und SFB 133); daher sind die topographischen, hydrographischen und biologischen Daten gut bekannt. Im Rahmen des DFG-Projektes "Partikelfluß im Nordatlantik" wurden in diesem Gebiet Sinkstofffallen als frei driftende Systeme und in Tiefseeverankerungen eingesetzt. In diesem Vorhaben wird die Bildung und der Transport partikulär gebundener Spurenstoffe aus der ozeanischen Deckschicht in größere Wassertiefen untersucht. Auch für zukünftige internationale JGOFS- (Joint Global Ocean Flux Study) Aktivitäten ist eine Dauerstation auf ca. 47°N/20°W geplant.

Das Westeuropäische Becken weist, im Gegensatz zum zentralen Nordatlantik (Mittelatlantischer Rücken), eine gleichmäßige Topographie mit Wassertiefen bis über 4500 m auf (Dietrich und Ulrich, 1968). Das Gebiet liegt im nordöstlichen Teil des Golfstromsystems. Aufgrund der winterlichen Durchmischung,

die Nährstoffe in die Oberflächenschicht transportiert, werden im Frühsommer relativ hohe biologische Produktionen erwartet. Der typische Aufbau der Wassersäule kann anhand der in Abbildung 18 gezeigten vertikalen Verteilung von Temperatur und Salzgehalt erläutert werden. Dieses während der Reise "METEOR-1" gemessene Profil stimmt gut mit dem im NOAMP Bericht (Mittelstädt 1986) beschriebenen mittleren Vertikalprofil überein.

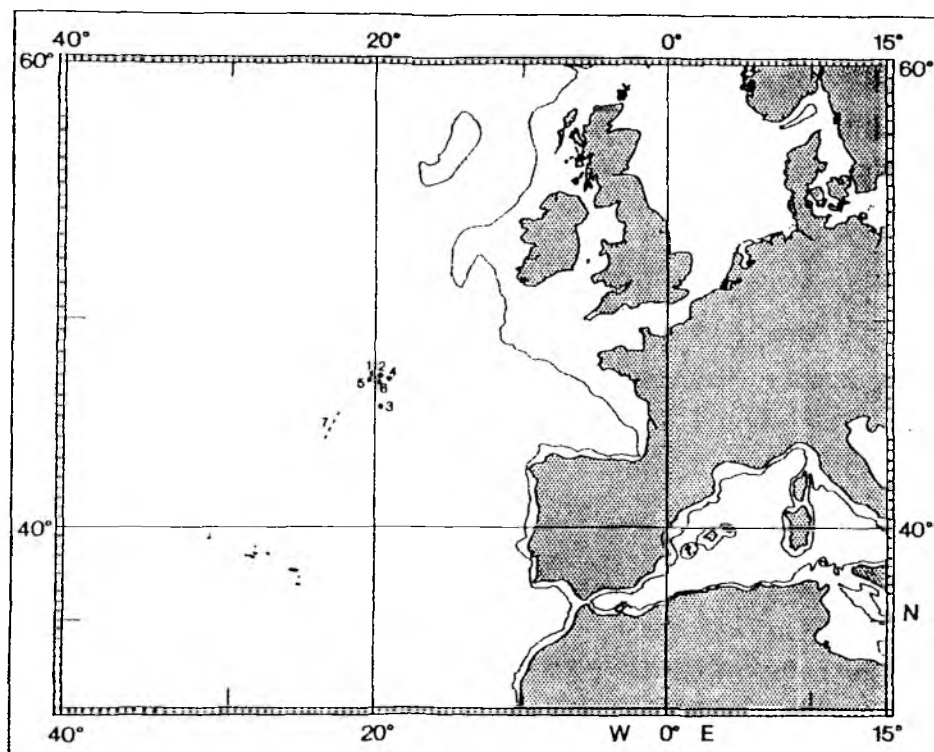


Abb. 17: Untersuchungsgebiet und Positionen der Probennahmestationen im Westeuropäischen Becken.

Die Wassersäule kann in zwei Regionen unterteilt werden. In der Schicht bis ca. 1200 m Tiefe finden starke Schwankungen der hydrographischen Verhältnisse statt: Die Temperatursprungschicht liegt zwischen 20 m und 50 m. Unterhalb der Sprungschicht nehmen Temperatur und Salzgehalt mit der Tiefe weiter ab. Die gleichmäßige Abnahme wird in 700 m - 1000 m Tiefe durch horizontale Einschübe von salzreicherem Mittelmeerwasser mit geringfügig höherer Temperatur unterbrochen. Unterhalb von etwa 1200 m Wassertiefe sind nur noch kleine

Änderungen der Temperatur und des Salzgehaltes zu beobachten: Zwischen 1500 m und 2000 m Tiefe liegt ein durch Beimengung von salzarmem subarktischen Zwischenwasser verursachtes Salzgehaltsminimum, der Ursprung dieser Wassermassen liegt in der Labradorsee (Mittelstädt 1986). Ab etwa 2000 m Wassertiefe steigt der Salzgehalt im Nordatlantischen Tiefenwasser an, bis er in der Schicht zwischen 2500 - 2800 Metern ein Maximum erreicht. Dieses Salzgehaltsmaximum wird durch polare Wassermassen, die durch die Dänemarkstraße oder als "overflow"-Wasser über den Island-Färöer-Rücken nach Süden fließen, erzeugt (Dietrich et al. 1975). Die aus dem CTD-Profil interpretierten Aussagen wurden durch die gemessenen Nährstoff- und Sauerstoffkonzentrationen bestätigt (Mittelstädt, 1986).

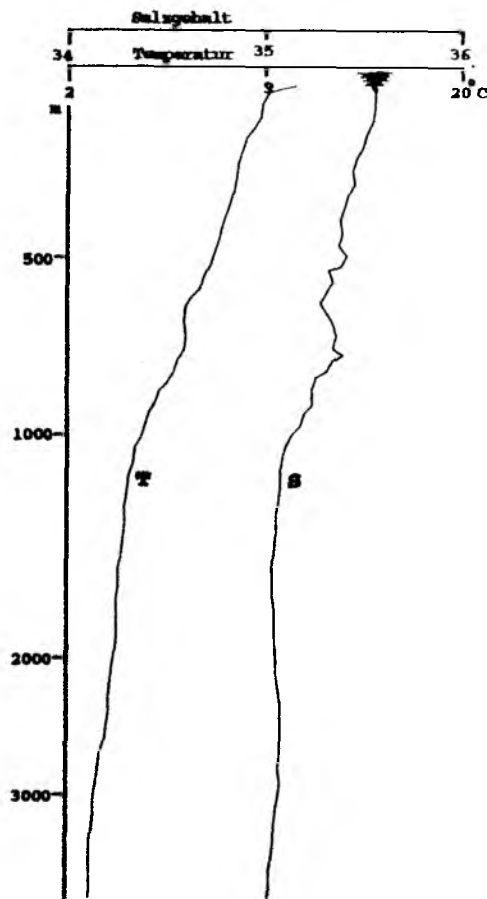


Abb. 18: CTD-Profil auf 47° 47'N, 20° 04'W (06.06.86)

Die METEOR-Fahrt Nr.1 vom 06.05.1986 - 15.06.1986, ausgehend von Brest in den Nordatlantik bis zu den Azoren, diente der wissenschaftlichen Erprobung des neuen Forschungsschiffes. Die vorhandenen Labore und die Vorrichtungen zur Probenahme waren für Spurenstoffanalysen bestens geeignet. Hervorzuheben ist besonders das ungefettete und daher kontaminationsfreie Drahtseil der Winde (W 10), die zur Probenahme mit dem großen Edelstahlwasserschöpfer benutzt wurde. Während der Forschungsfahrt METEOR-1 wurden sechs Meerwasserproben aus 250 m (2x), 750 m, 3500 m und 4000 m (2x) Tiefe genommen. Ein Jahr später, im Juni 1987, wurde auf der POSEIDON (Reise 138/6) im selben Seegebiet die Oberfläche mit dem Pumpsystem beprobt.

Die Chlorbiphenyl-Gemische in allen untersuchten Meerwasserproben zeigten übereinstimmende Merkmale in ihrer Zusammensetzung. Die niedrig chlorierten Biphenyle (Di-, Tri-, Tetra und Pentachlorbiphenyle) waren etwas stärker vertreten als die CB mit 6, 7, 8 und 9 Chloratomen. Diejenigen Chlorbiphenyle, die als die Hauptkomponenten in den kommerziellen PCB-Produkten (z.B. in den Clophens A30 + A40 + A50 + A60) enthalten sind, wurden mit den relativ höchsten Konzentrationen in den Meerwasserproben identifiziert. So sind die CB Nr. 8, 18, 28, 31, 52, 101, 110, 138, 153 und 180 die Hauptkomponenten der Proben (vergl. Abb.19 und Tabelle 7, Anhang). Nur wenige Signale des ECD wurden nicht durch CB verursacht. In Abbildung 19 sind zwei unbekannte Verbindungen gekennzeichnet, bisher konnten Hexachlorbenzol und p,p'DDE in den Meerwasserproben identifiziert werden.

Charakteristische Unterschiede in der relativen Zusammensetzung der CB sind durch Vergleich der Chromatogramme und der Daten in den Tabellen nur schwer zu erkennen. Zu diesem Zweck wurde eine graphische Darstellung gewählt (Duinker et al. 1988). Der prozentuale Anteil der einzeln bestimmten CB (in mol%) an ihrer Summe (100%) wird in einem Balkendiagramm dargestellt. Durch die relative Darstellungsart lassen sich auch die Muster von Proben mit sehr unterschiedlichen Konzentrationen direkt vergleichen.

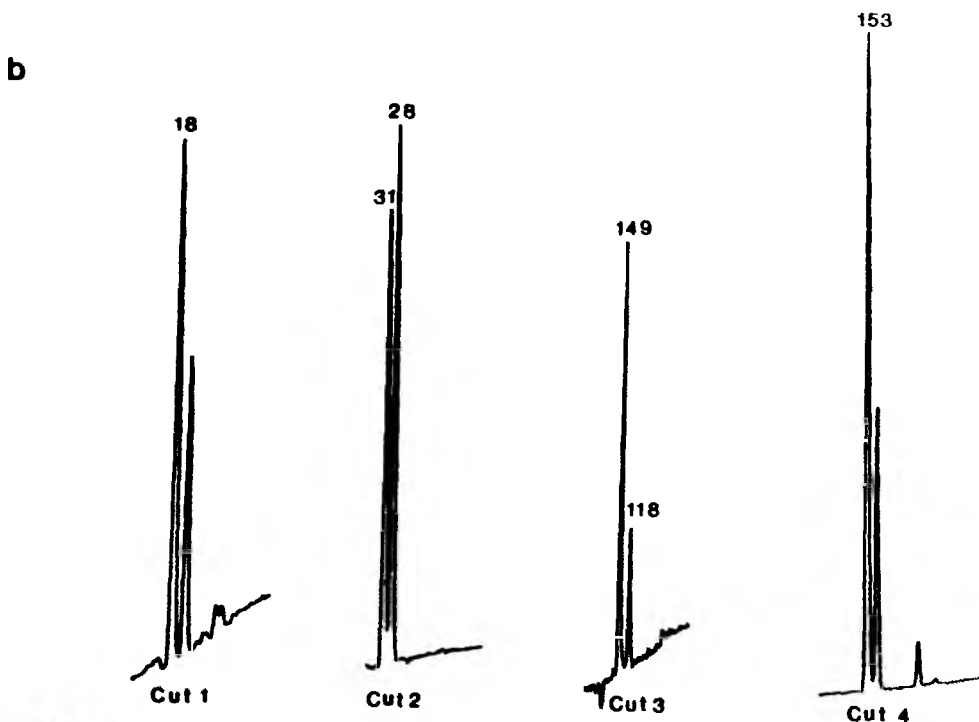
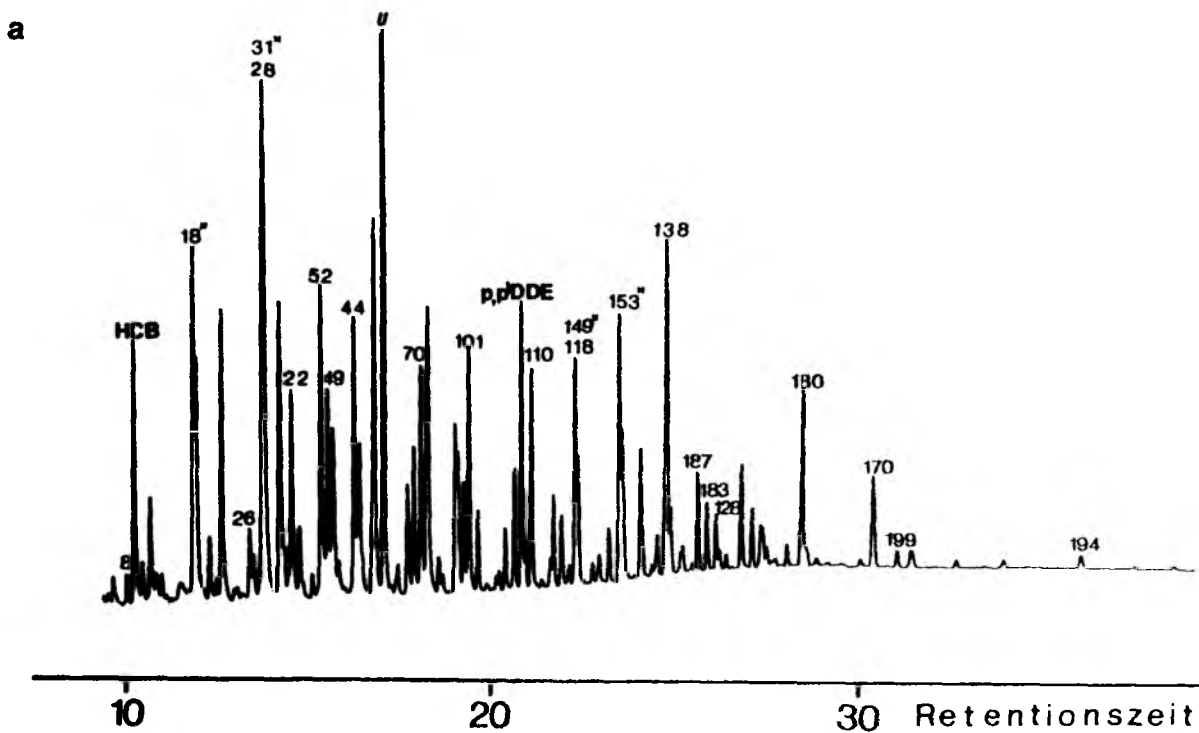


Abb. 19:

19a: ECD-Chromatogramm des XAD-2-Extraktes von Probe-2 (250m). Die IUPAC-Nummern der quantifizierten CB sind angegeben (vergl. Tabelle 7). Mit u sind die Positionen von unbekannten (keine CB) Verbindungen gekennzeichnet.

19b: MDGC-Trennung von in 19a nicht getrennten Kongeneren

Die CB-Muster der drei Tiefenproben unterscheiden sich kaum voneinander (Abb. 20a). Gegenüber den Proben aus den oberen Wasserschichten hatten die Di-, Tri- und Tetrachlorbiphenyle in der Tiefe einen relativ höheren Anteil (Probe 1 in Abb. 20b). Der Vergleich der relativen Zusammensetzung der Proben aus 10 m, 250 m und 750 m (Abb. 20c) zeigt größere Differenzen in der individuellen Verteilung der chlorierten Biphenyle. In den Meerwasserextrakten 6 und 7 waren die niedrig chlorierten CB stärker vertreten, in den Proben 2 und 3 hatten die Hexachlorbiphenyle Nr. 138 und 153 den mit Abstand größten Anteil.

23 Chlorbiphenyle von insgesamt etwa 50-60 identifizierten Komponenten in den Chromatogrammen wurden quantitativ ausgewertet (Tabelle 7, Anhang). Unter den quantifizierten CB sind die Hauptkomponenten der PCB-Gemische und die Chlorierungsgrade  $nc_1=2$  (Nr.8) bis  $nc_1=8$  (Nr.199) vertreten. Diese 23 Verbindungen repräsentieren, basierend auf dem Gesamtresponse der Proben, mehr als 60% des gesamten CB-Gehaltes. Die Chlorbiphenyle Nr.26, 52, 49, 44, 70, 187, 183, 128, 180, 199 und 194 wurden auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule getrennt, die anderen Chlorbiphenyle mußten durch MDGC von coeluerenden Komponenten getrennt werden (vergl. Abb. 19b).

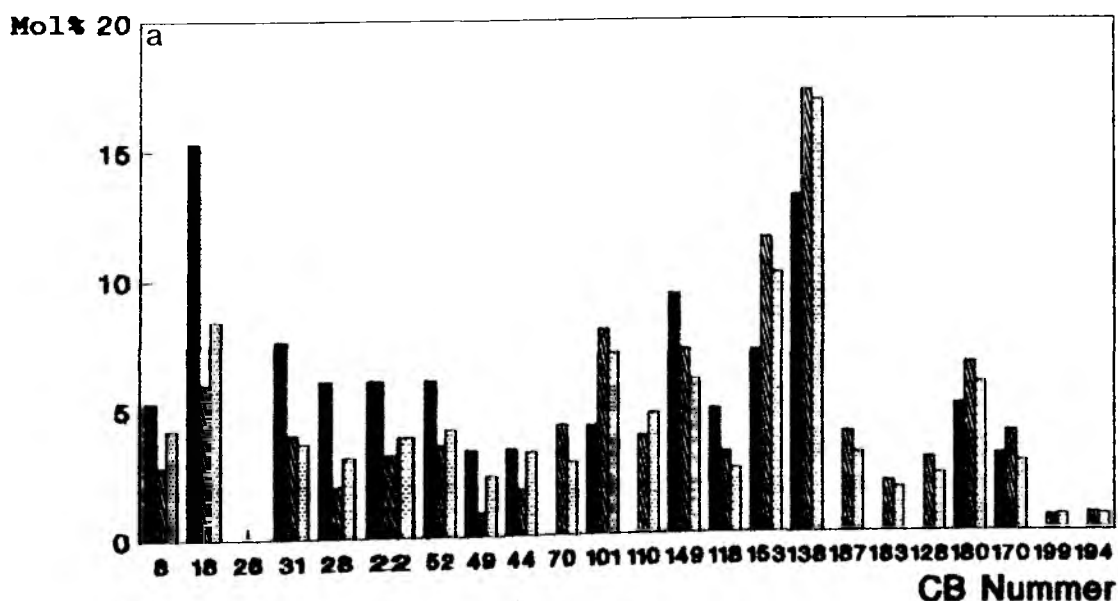
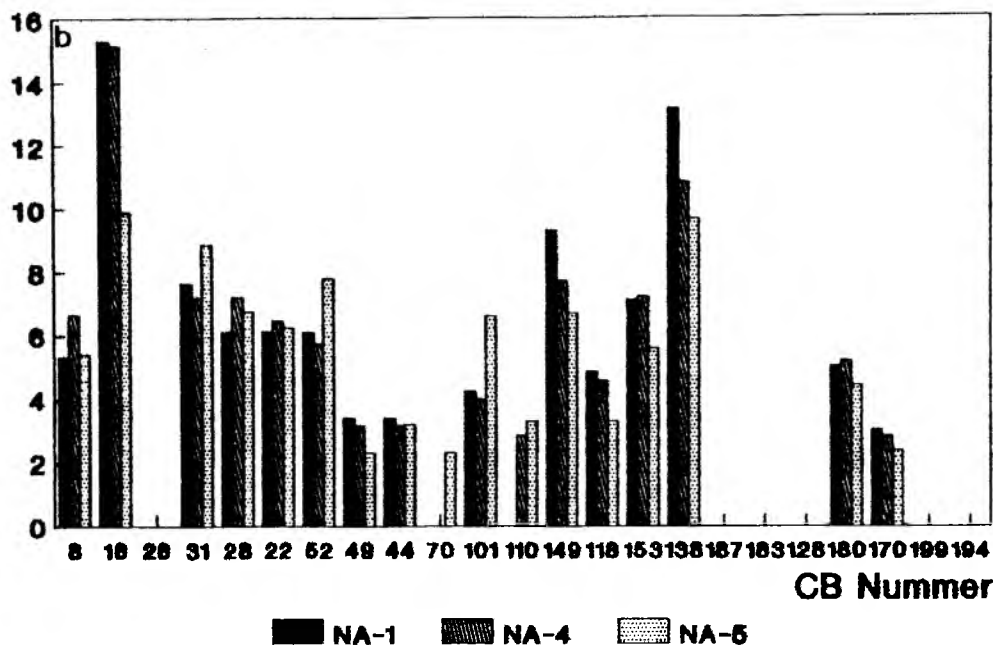


Abb. 20a:

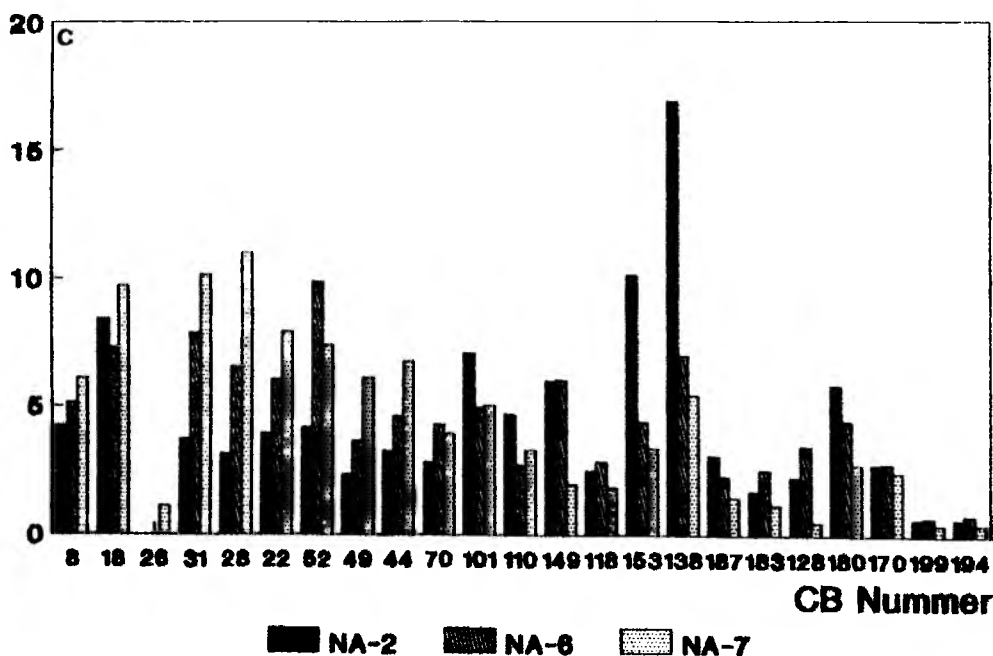
NA-1 NA-3 NA-2



Mol %



Mol %

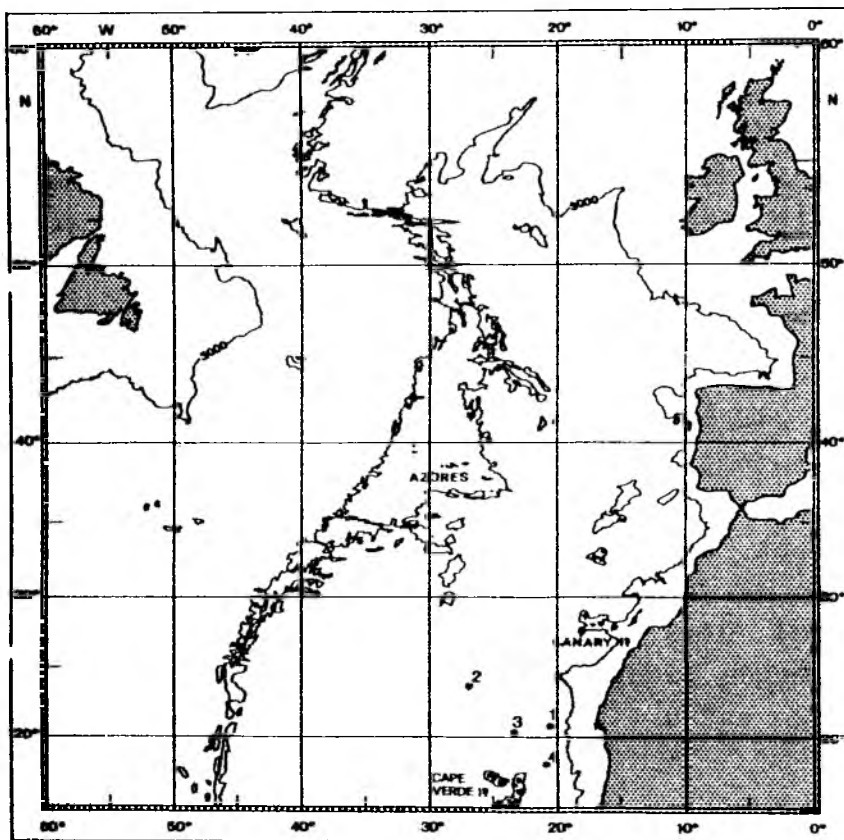


**Abb. 20:** Relativer Beitrag der 23 quantifizierten CB (in Mol%).  
 20a: Probe-1 (3500 m), Probe-2 (750 m) und Probe-3 (250 m).  
 20b: Tiefenproben (Proben-1, 4 und 5).  
 20c: Oberflächenproben (Proben-2, 6 und 7).

Signifikante Unterschiede in den verschiedenen Wasserkörper sind auch aus den quantitativen Daten zu erkennen. Auffallend ist, daß die im Tiefenwasser gemessenen Konzentrationen (Probe NA-1, NA-4 und NA-5, Tabelle 7) sehr nahe zusammenlagen, die zwei CB mit den höchsten Konzentrationen waren die Komponenten Nr.18 (0.2, 0.2 und 0.2 pg dm<sup>-3</sup>) und Nr.138 (0.2, 0.2 und 0.3 pg dm<sup>-3</sup>). Auch die Summen der 23 quantifizierten CB 1.6 pg dm<sup>-3</sup> (NA-1), 1.6 pg dm<sup>-3</sup> (NA-4) und 2.2 pg dm<sup>-3</sup> (NA-5) lagen dicht beieinander und waren deutlich niedriger als die für die oberen Wasserschichten bestimmten Werte. Wie auch bei der qualitativen Analyse festgestellt wurde, stellen sich die CB-Gehalte in 10 m, 250 m und 750 m Tiefe nicht so einheitlich wie die Tiefenwasserproben dar. Die Summen der Konzentrationen variieren zwischen 6.5 pg dm<sup>-3</sup> (NA-3) und 24.2 pg dm<sup>-3</sup> (NA-2), die Werte für die Einzelkomponenten liegen zwischen 4.5 pg dm<sup>-3</sup> für CB Nr.138 in Probe NA-2 und 0.1 pg dm<sup>-3</sup> für z.B. CB Nr.199 in Probe NA-7.

### 3.2.2 Nordatlantik (Kapverden)

Das Arbeitsgebiet des SFB 133 bei den Kapverdischen Inseln liegt in der Passatstromregion des Nordatlantiks. Der von Nord nach Süd längs der westafrikanischen Küste verlaufende Kanarenstrom stellt den südöstlichen Teil der Oberflächenzirkulation im Nordatlantik dar. Der Subtropenwirbel besteht aus dem Golfstrom auf der Westseite, dem Azoren- und Kanarenstrom auf der Ostseite und dem Nordäquatorialstrom im Südteil. Bei den Kapverden liegt weiterhin die Grenze zwischen dem Nord- und dem Südatlantischen Zentralwasser, diese wirkt auch als Sperre für den Stoffaustausch. Messungen von Spurenstoffkonzentrationen haben hier eine starke Abnahme dieser Werte von Nord nach Süd gezeigt (Siedler et al., 1987).



**Abb. 21: Positionen der Probennahmestationen im Kanarenstromgebiet.**

Die vorläufigen Ergebnisse der Kapverden-Expedition (METEOR Reise Nr.4) wurden im Bericht der wissenschaftlichen Leiter (Siedler et al., 1987) zusammengefaßt. Während der METEOR-Fahrt Nr.4 wurde ein hydrographischer Schnitt mit CTD (Conductivity Temperature Depth) und XBT-Sonden über die Zentralwassergrenze aufgenommen. Durch die Vertikalprofile der hydrographischen Parameter sowie die Sauerstoff und Nährstoffdaten sind die unterschiedlichen Wassermassen deutlich erkennbar. Das Wasser der nördlichen Hemisphäre unterscheidet sich von dem der südlichen Hemisphäre durch einen höheren Wärmeinhalt in den oberen 2000 m, einen hohen Oberflächensalzgehalt ( $S > 37$ ) und ein Salzgehaltsmaximum in ca. 1200 m Tiefe. Die nördliche Wassermasse kann auch durch höhere Sauerstoffgehalte und Defizite in den Nährstoffen charakterisiert werden (Siedler et al., 1987).

Während der Kapverden-Expedition wurden vier Wasserproben mit dem 400 dm<sup>3</sup>-Edelstahlschöpfer genommen. Eine der Probenstationen aus 250 m Wassertiefe (Probe K-2/Station 313) lag im Kanarenstromgebiet nördlich der Zentralwassergrenze, die andere 250 m-Station (Probe K-3/Station 318) war eine Übergangsstation in der Nähe der Zentralwassergrenze. Eine Tiefenwasserprobe wurde nördlich der Zentralwassergrenze auf Station 301 (Probe K-1) in 4000 m Tiefe, eine zweite südlich auf Station 324 (Probe K-4) in 2500 m Wassertiefe genommen.

In den beiden Tiefenproben konnten keine chlorierten Biphenyle oberhalb der Nachweisgrenze (0.1 pg dm<sup>-3</sup> pro Komponente) bestimmt werden. Die Proben K-2 und K-3 aus 250 m Wassertiefe hatten ähnliche CB-Muster (Abb. 23). Alle Hauptkomponenten der PCB-Gemische wurden auch in den Wasserproben identifiziert, den größten Anteil hatten die Chlorbiphenyle Nr. 28, 31 und 138. Die Konzentrationen der beiden Proben wiesen jedoch Unterschiede auf; die Summen der individuell bestimmten CB betrugen 12.8 pg dm<sup>-3</sup> für die Probe im Kanarenstrom und nur 3.1 pg dm<sup>-3</sup> für die Probe K-3 in der Nähe der Zentralwassergrenze (vergl. Tabelle 8, Anhang).

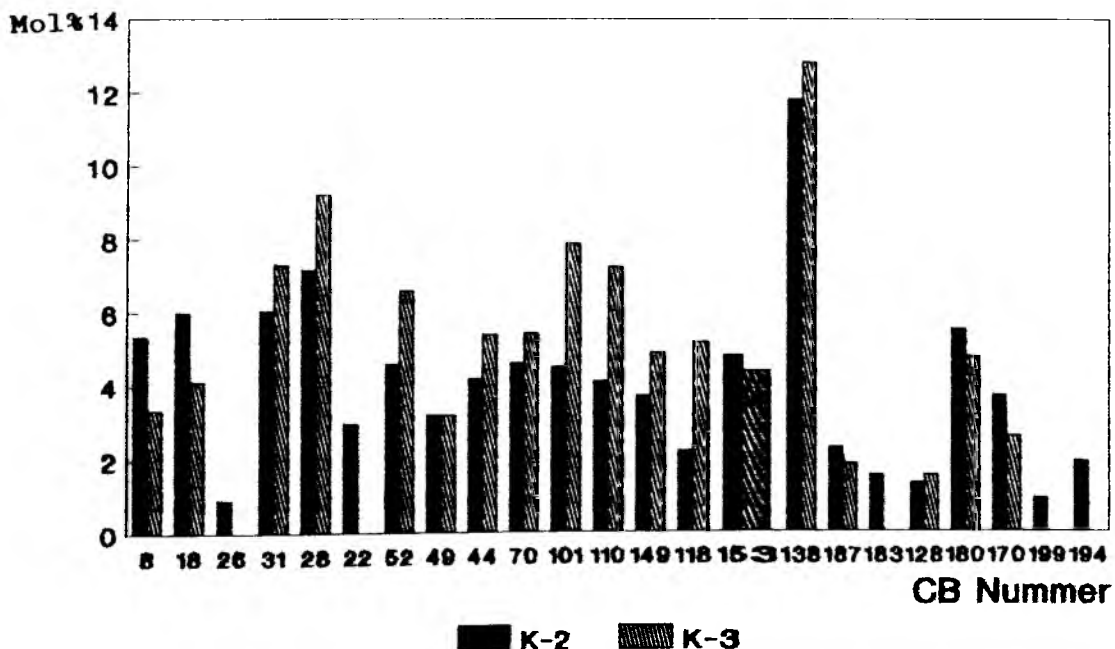


Abb. 22: Relativer Beitrag der CB (in Mol%) in den Proben K-2 (11.11.86 nördlich der Zentralwassergrenze) und K-3 (13.11.86 südlich der Zentralwassergrenze); 250 m.

### 3.2.3 Nordsee

In der Nordsee ändern sich, im Gegensatz zum offenen Ozean, die hydrographischen Bedingungen und damit verbunden die erwartete Schadstoffbelastung innerhalb kleiner Regionen. Die Probenahme mit dem Pumpsystem konnte daher nicht über längere Fahrtstrecken erfolgen. Wegen der geringen Wassertiefe war es nicht möglich, Wasserproben mit dem 400 dm<sup>3</sup>-Edelstahlschöpfer an definierten Stationen zu nehmen. Daher kamen nur Probennahmen mit dem Pumpsystem über integrierte Strecken in Betracht. Die regionalen hydrographischen Verhältnisse bestimmten dabei die Probenahmestrategie. Es wurde bei jeder Wasserprobe angestrebt, in einem Wasserkörper mit annähernd gleichem Salzgehalt zu bleiben.

Die Probenahmeintervalle (vergl. Abb. 23) während der beiden Fahrten mit dem Forschungsschiff POSEIDON, Reise 143/2 im Februar 1988 und Reise 149 im August 1988, orientierten sich an den von Lee und Ramster (1981) gegebenen mittleren Oberflächensalzgehalten des Untersuchungsgebietes für die Monate Februar und August.

Die Strömungsbeeinflussung durch Winddrift und Gezeiten in der Nordsee, die charakteristischen Wasserkörper und die Austauschprozesse sind Thema vieler Übersichtsarbeiten (Dietrich 1950, Lee 1970, Hill 1973, ICS 1983 und Reid et al. 1988). Es ist allgemein akzeptiert, daß drei Wassermassen in die Nordsee einströmen. Diese sind Nordatlantikwasser mit relativ hohem Salzgehalt durch die Straße von Dover in die südliche Nordsee, Atlantikwasser im Norden zwischen Norwegen und Shetland sowie der Ostseerausstrom mit relativ geringem Salzgehalt im Skagerrak. Laevastu (1963) unterschied diese drei primären Wassertypen (Kanal-, Nordatlantik- und Skagerrakwasser) von fünf sekundären Wassermassen (Schottisches- Englisches- und Kontinentales Küstenwasser, Zentrales- und Nördliches Nordseewasser), die durch Vermischung der primären untereinander und mit Einträgen von den Landmassen gebildet werden. Die hydrographischen Regionen nach Dietrich (1950) orientieren sich an den saisonalen Veränderungen der Schichtungsverhältnisse in der Nordsee. Die südlichen

Regionen sind das ganze Jahr über homohalin und homothermal. In der zentralen und nördlichen Nordsee sind große Bereiche im Sommer thermisch geschichtet. Im Winter dagegen ist der größte Teil der Nordsee vertikal durchmisch.

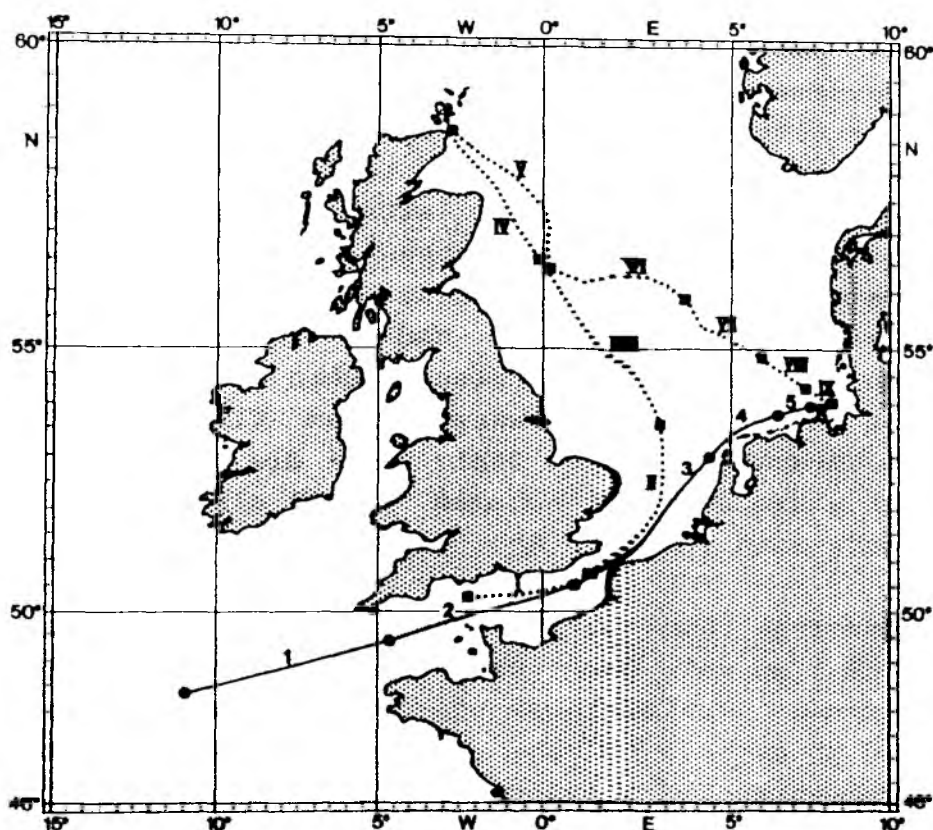


Abb. 23: Fahrtrouten und integrierte Probennahmestrecken während der F.S. POSEIDON-Reisen Nr.143 (Proben I-IX) und Nr.149 (Proben 1-6)

### 3.2.3.1 POSEIDON-Fahrt Nr.143 (Nordsee)

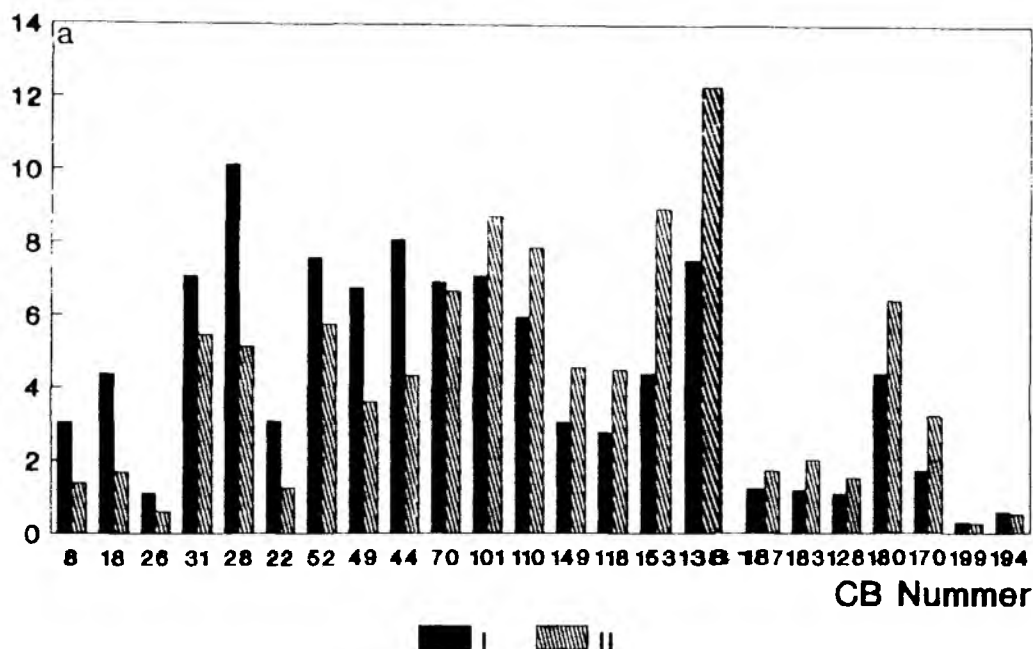
Während der POSEIDON-Reise Nr.143/Abschnitt 2 im Februar 1988 wurden insgesamt 9 Wasserproben mit dem Pumpsystem aus ca. 6 m Wassertiefe genommen, die extrahierten Seewasservolumen lagen zwischen 50 dm<sup>3</sup> und 450 dm<sup>3</sup>. Die Fahrtstrecke und die Probenahmeintervalle sind in Abbildung 23 dargestellt.

Die individuellen Zusammensetzungen der gelösten CB (Abb. 24) zeigten signifikante Unterschiede. In Probe I waren die niedrig chlorierten Chlorbiphenyle am stärksten vertreten. Von Probe I bis Probe II nahm der Anteil der Di- bis Tetrachlorbiphenyle (CB Nr.8, 18, 22, 26, 28, 31, 44, 49, 52 und 70) von 58% bis auf 35% an der Summe der quantifizierten CB ab (Abb. 24a). Die Proben II, III, IV und V zeigten ähnliche Zusammensetzungen (Abb. 24b), wobei die Muster der Proben IV und V, die nacheinander in vergleichbaren Wasserkörpern genommen wurden, fast identisch waren. Die Proben VI und VII stellten Ausnahmen dar, da sie sich voneinander und von allen anderen Proben stark unterschieden (Abb. 24c). Die Zusammensetzung der Probe VI entsprach fast genau dem PCB-Muster eines Clophen A50-Gemisches (vergl. Abb. 25, Anhang) und wies auch auffällig hohe Konzentrationen auf. Die Chlorbiphenyle Nr.8, 18, 28 und 31 in Probe VII hatten im Vergleich mit den benachbarten Proben VI und VII einen viel stärkeren Anteil. Die Seewasserproben VIII und IX zeigten ähnliche CB-Muster (Abb. 24d), wobei die Biphenyle mit Cl<sub>2</sub> - Cl<sub>4</sub> einen relativ höheren Anteil als in den Proben I bis IV aufwiesen (vergl. Abb.26, Anhang).

Die gemessenen Konzentrationen (Tabelle 9) lagen zwischen 0.1 und 22.1 pg dm<sup>-3</sup> für die einzelnen CB, für die  $\Sigma$ CB der 23 bestimmten Verbindungen ergaben sich Werte zwischen 13.8 bis 160.4 pg dm<sup>-3</sup>. In Probe I waren die Konzentrationen für alle Komponenten am geringsten, die Summe der 23 CB war bei Probe VI am höchsten. Die Proben IV und V hatten nicht nur identische CB Muster, sondern auch vergleichbare Konzentrationen.

Parallel zu den CB-Probenahmen wurden Proben zur Bestimmung des Salzgehaltes, der Temperatur und der Nährstoffkonzentrationen genommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 und Abbildung 27 (Anhang) zusammengefaßt.

Mol %



Mol %

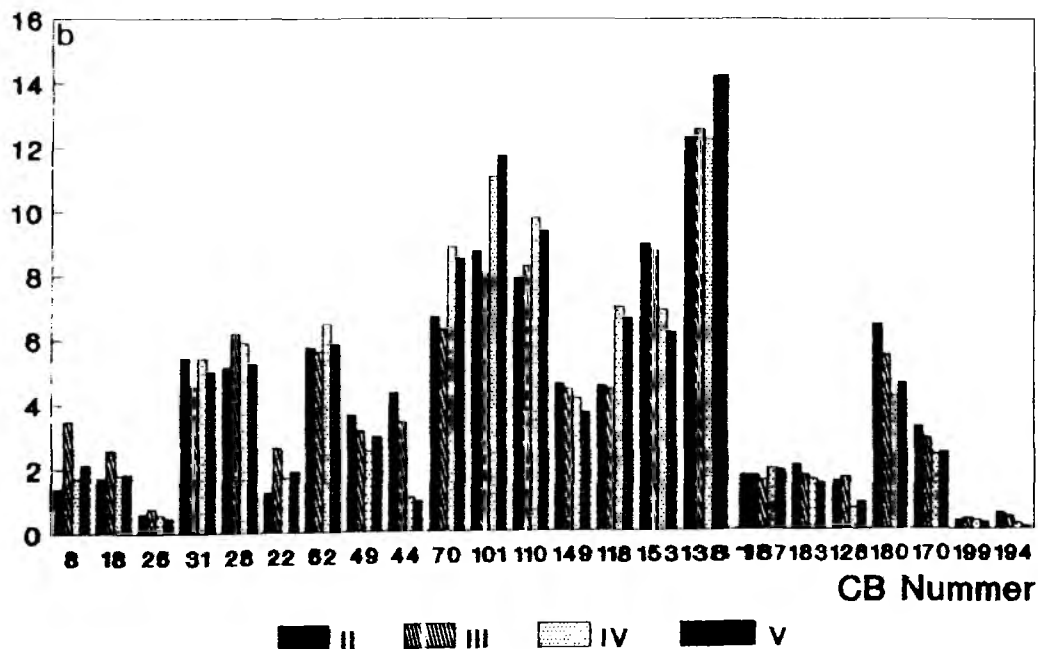


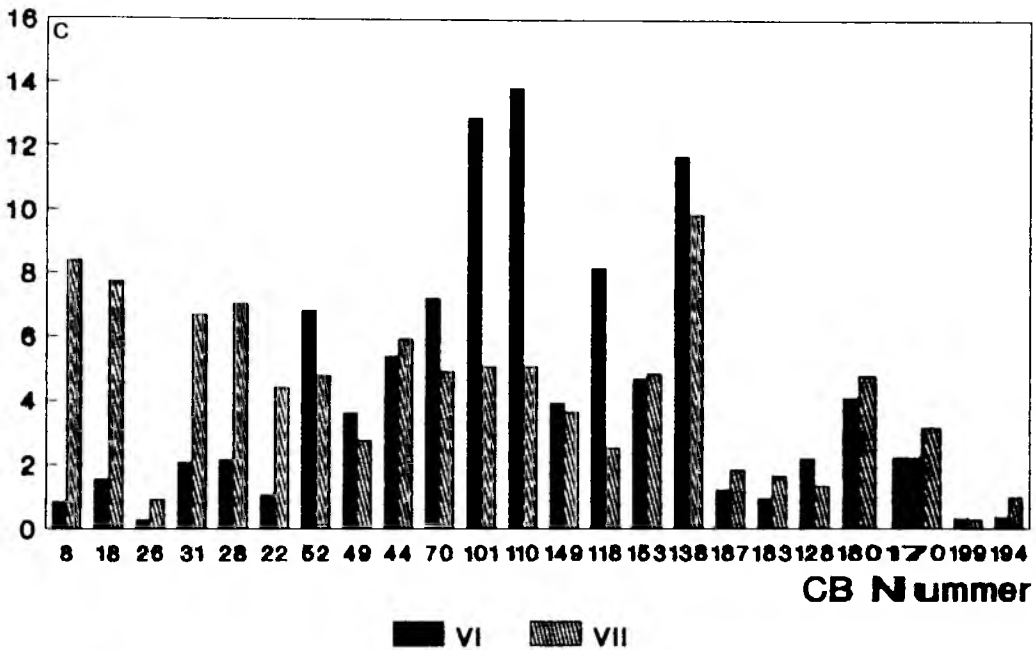
Abb. 24: Relativer Beitrag der CB (in Mol%) in Oberflächenproben aus der Nordsee (POSEIDON-Fahrt Nr.143, Februar 1988).

24a: Probe I und II

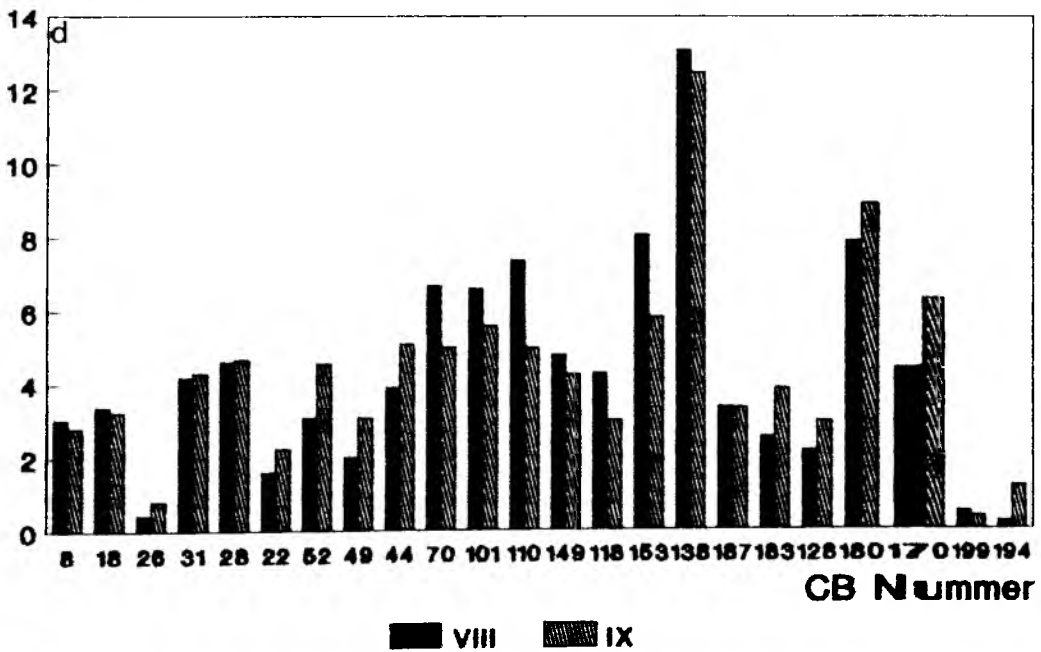
24b: Probe II, III, IV und V



Mol %



Mol %



**Abb. 24:** Relativer Beitrag der CB (in Mol%) in Oberflächenproben aus der Nordsee (POSEIDON-Fahrt Nr.143, Februar 1988).  
 24c: Probe VI und VII  
 24d: Probe VIII und IX

### 3.2.3.2 POSHIDON-Fahrt Nr.149 (Nordsee)

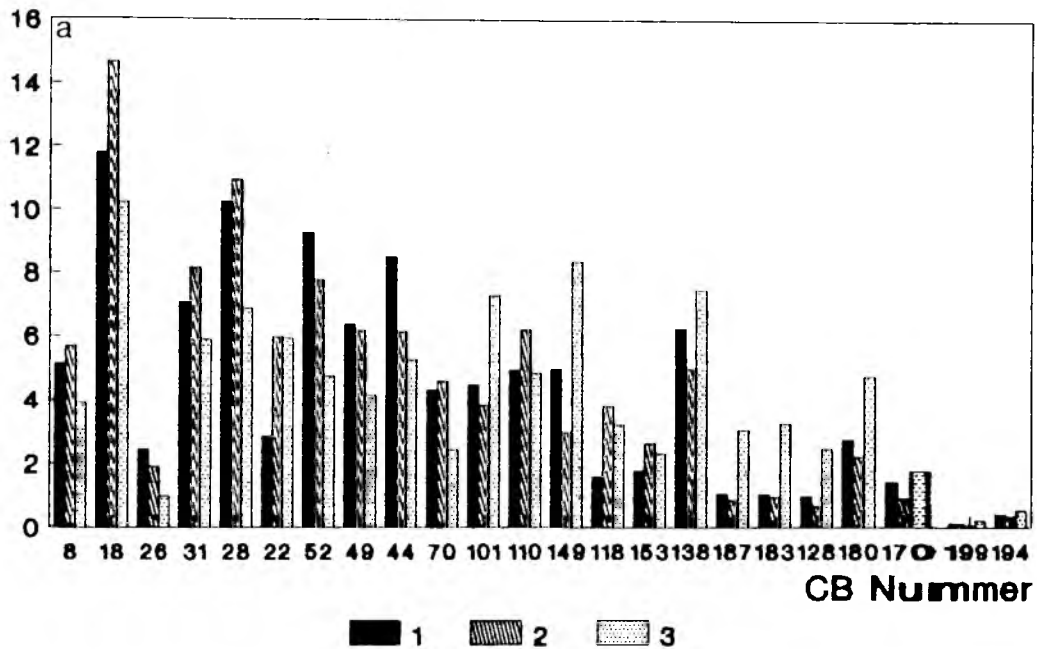
Während der F.S. POSEIDON-Reise 149 im August 1988 wurden ab der Schelfkante bis in die Deutsche Bucht mit dem Pumpsystem Proben genommen (vergl. Abb. 23).

Von 23 Chlorbiphenylen wurden die Konzentrationen bestimmt. Die Werte lagen zwischen 0.1 und 39 pg dm<sup>-3</sup>. Die CB-Muster (Abb. 28) und die Konzentrationen der Proben 1 und 2, ab der Schelfkante bis in den Englischen Kanal, waren ähnlich hoch (CB ca. 28 pg dm<sup>-3</sup>, vergl. Tabelle 11, Anhang). Den größten Anteil haben hier die Di-, Tri- und Tetrachlorbiphenyle.

Ab Probe 3 nahmen die Konzentrationen kontinuierlich von Σ39 pg dm<sup>-3</sup> bis Σ408 pg dm<sup>-3</sup> zu. Auch die CB-Zusammensetzungen der Proben 3-6 unterschieden sich von denen der Proben 1 und 2. Besonders deutlich war die große Übereinstimmung der CB-Muster von Probe 4, 5 und 6 (Abb. 28b). Die Hauptkomponenten der Proben 4-6 sind die CB Nr. 28, 31; einen relativ hohen Anteil hatten die Penta- und Hexachlorbiphenyle (101, 110, 138 und 149).

Parallel zu den CB-Probennahmen wurden Proben zur Bestimmung des Salzgehaltes, der Temperatur und der Nährstoffkonzentrationen genommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 und Abbildung 29 (Anhang) dargestellt.

Mol %



Mol %

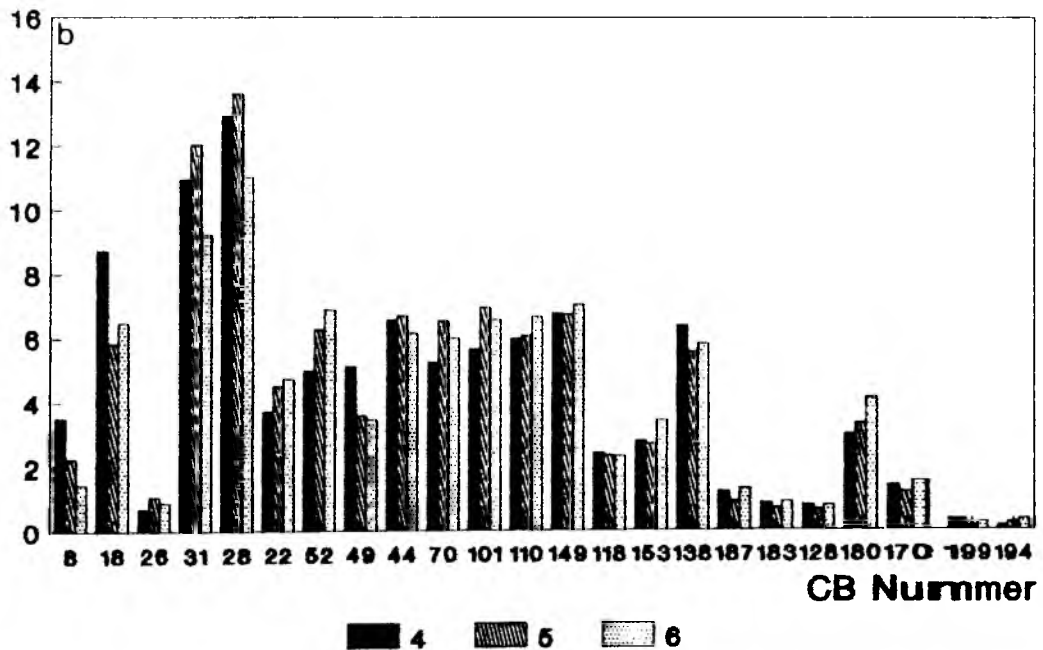


Abb. 28: Relativer Beitrag der CB (in Mol%) in Oberflächenproben aus der Nordsee (POSEIDON-Fahrt Nr. 149, August 1988).  
 28a: Proben 1, 2 und 3  
 28b: Proben 4, 5 und 6

### 3.2.3.3 POSEIDON-Fahrt Nr.125 (Skagerrak)

Die F.S. POSEIDON-Reise Nr.125 vom 10. bis 13. Februar 1986 diente der Erprobung des neuen 400 dm<sup>3</sup>-Edelstahlschöpfers. Im Skagerrak-Gebiet wurde der Schöpfer durch mehrmaliges Fieren und Hieven bis auf 400 m Wassertiefe gereinigt, anschließend wurden zwei Proben aus 250 m Tiefe genommen. Die erste Wasserprobe wurde parallel durch zwei XAD-2-Hülsen gepumpt (je 200 dm<sup>3</sup>; vergl. Kapitel 3.4.4). Die Ergebnisse (Sk-1 und Sk-2) sind in Tabelle 13 (Anhang) dargestellt. Die zweite 400 dm<sup>3</sup>-Probe (Sk-3) wurde ebenso im Skagerrak aus 250 m Tiefe gewonnen. In der Nähe des Kieler Leuchtturmes wurde eine weitere Probe aus etwa 15 m Wassertiefe genommen.

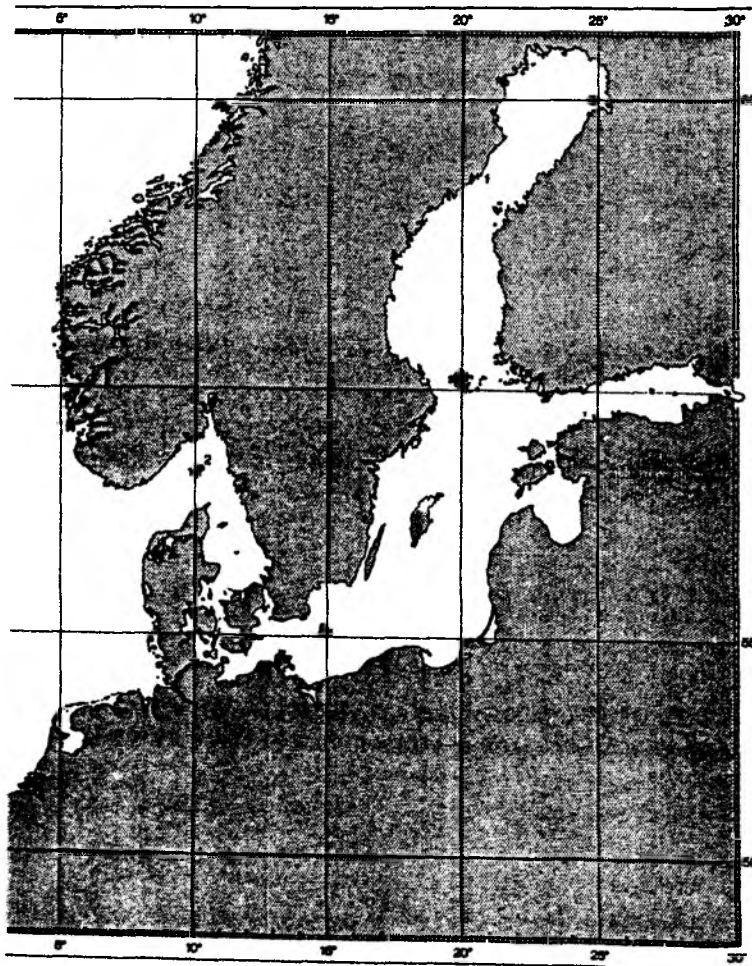


Abb. 30: Positionen der Probenahmen im Skagerrak und der Kieler Bucht.

Die gefundenen CB-Konzentrationen für 14 CB sind in Tabelle 13 (Anhang) zusammengefaßt. Die Summen der drei Proben aus 250 m Tiefe lagen mit 11.7, 12.2 und 10.8  $\text{pg dm}^{-3}$  dicht beieinander, in der Kieler Bucht wurden 315.2  $\text{pg dm}^{-3}$  gefunden. Die relativen Beiträge der individuellen CB in den Proben Sk-1, Sk-2 und Sk-3 waren nahezu identisch, besonders große Übereinstimmung zeigten die CB-Muster der Parallelproben (Sk-1 und Sk-2). Die größten Anteile hatten die CB Nr. 28, 31, 52, 138, 153 und 180.

Mol %

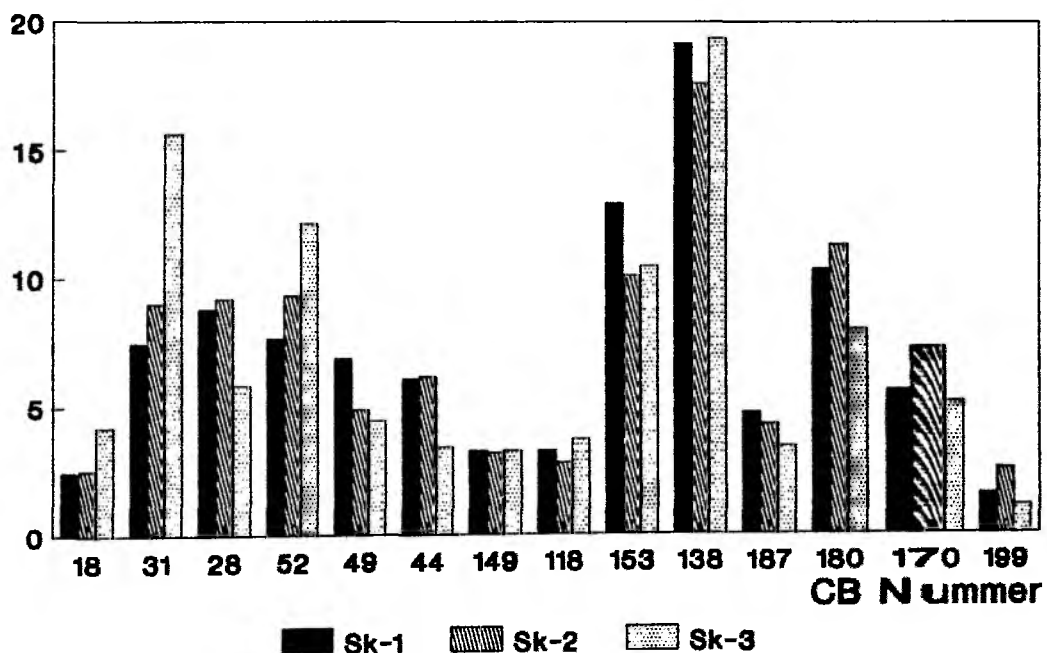


Abb. 31: Relativer Beitrag der CB (in Mol%) in den Proben aus 250 m Wassertiefe aus dem Skagerrak (POSEIDON-Fahrt Nr.125, Februar 1986).

### 3.3 Chlorbiphenyle an suspendiertem partikulären Material

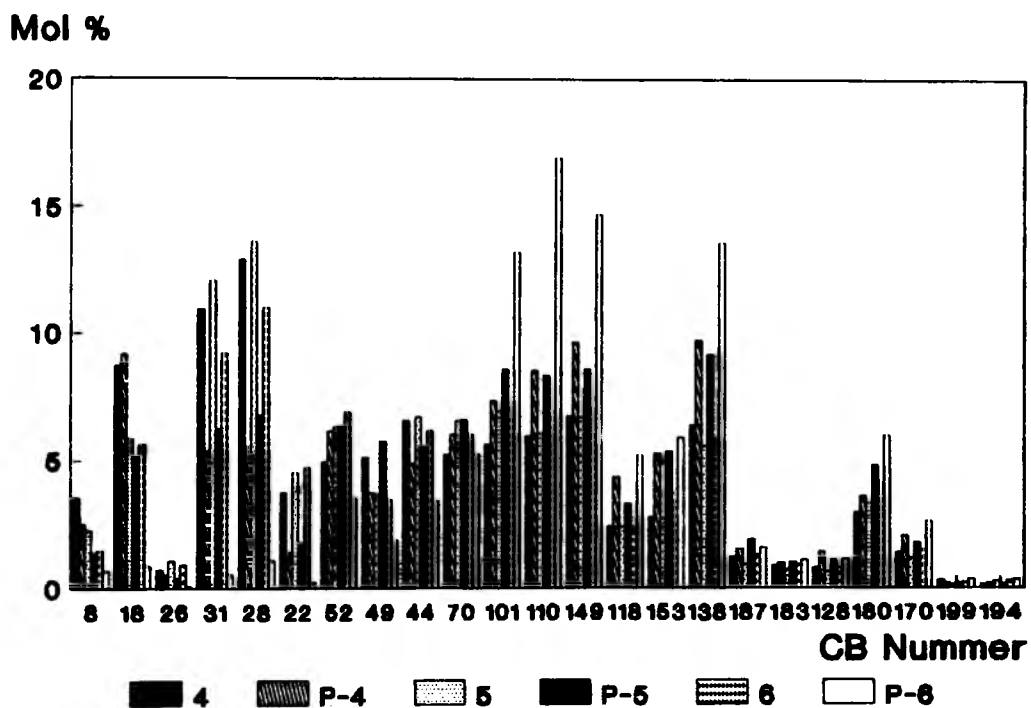
Suspendiertes partikuläres Material (SPM), besonders die kleinen Partikel mit großer spezifischer Oberfläche, sind wesentlich an den Transportprozessen von organischen Spurenstoffen im Meerwasser beteiligt (Duinker, 1986).

Nur bei den Filtern der Proben 3, 4, 5 und 6 (F.S. POSEIDON-Fahrt Nr.149) konnten Chlorbiphenyle oberhalb der Nachweisgrenze von  $0.05 \text{ pg dm}^{-3}$  für individuelle CB identifiziert werden.

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Meerwasserproben wurden vor ihrer Extraktion mit dem XAD-2-Adsorptionsharz durch ein Glasfaserfilter (GF/C) filtriert. Die Filter wurden mit n-Hexan eluiert und die Gehalte an CB wurden gaschromatographisch bestimmt. Die partikulären CB-Konzentrationen der Proben (P-3 bis P-6) sind in Tabelle 14 (Anhang) zusammengefaßt.

Die Konzentrationen für die einzelnen CB lagen zwischen  $0.1$  und  $25 \text{ pg dm}^{-3}$ , die Summen der 23 quantifizierten CB stiegen von  $5.4 \text{ pg dm}^{-3}$  (P-3) bis  $155.3 \text{ pg dm}^{-3}$  bei Probe P-6.

Die CB-Muster von drei partikulären Proben (P-4, P-5, P-6) sind gemeinsam mit den entsprechenden gelösten CB in Abbildung 32 dargestellt. Die höherchlorierten Kongeneren lagen relativ weniger in gelöster Form vor. Besonders signifikant waren die Unterschiede bei Probe-6. Hier betrug die Summe der CB mit  $\text{Cl}_1$ - $\text{Cl}_6$  in gelöster Form 41% und 83% an den Partikeln.



**Abb. 32: Relativer Beitrag der gelösten (4, 5, 6) und partikulären CB (P-4, P-5, P-6) (in Mol%) in den Proben 4, 5 und 6 (POSEIDON-Fahrt Nr.149, Nordsee).**

### 3.4 XAD-Effektivität

#### 3.4.1 Extraktion von belegtem XAD-2 Material

Bei der Beschreibung der Reinigungsprozedur des XAD-Harzes (s. Kapitel 2.1.1) wurde bereits erwähnt, daß hohe Ausbeuten und gute Blindwerte nur zu erzielen sind, wenn zur Elution Lösungsmittel im Azeotrop mit Wasser verwendet werden, da die Poren des Harzes ständig mit Wasser benetzt sein müssen. Daher wurde auch zur Elution von belegtem Material Acetonitril mit 15% Wasser verwendet. Zur Bestimmung der Effizienz der Elution mit Acetonitril wurde das XAD-Material einer Meerwasserprobe sechs Stunden in der Extraktionsapparatur eluiert. Anschließend wurde das Acetonitril/Wasser-Gemisch ausgetauscht und nochmals sechs Stunden lang eluiert. In diesem zweiten Eluat waren keine Chlorbiphenyle mehr nachweisbar. In einem zweiten Versuch wurde nach der ersten Elution mit Acetonitril n-Hexan als Lösungsmittel verwendet. Auch in diesem Extrakt mit n-Hexan als zweitem Lösungsmittel waren keine CB mehr nachweisbar.

#### 3.4.2 Einfluß der Durchflußrate

Während der Fahrt mit dem Forschungsschiff POSEIDON (Reise 138/6) wurden Versuche zur Bestimmung des optimalen Wasserdurchflusses vorgenommen. Hierzu wurden drei Extraktionshülsen parallel geschaltet und mit dem eins-, zwei- und fünffachen "Bed-volumen" pro Minute (entsprechend 100 ml, 300 ml und 500 ml) durchspült. Bei diesen Versuchen war keine Abnahme der Effektivität in den untersuchten Bereichen feststellbar. Eine größere Wassermenge als 500 ml/Minute durch eine XAD-Hülse zu leiten, war mit den benutzten Geräten nicht möglich, da bei einer Steigerung des Druckes in dem System Undichtigkeiten in den Anschlußteilen auftraten. Die maximale Durchflußrate betrug daher etwa 30 Liter Meerwasser pro Stunde, in der Praxis wurden 25 dm<sup>3</sup> bis 30 dm<sup>3</sup> erreicht.



### 3.4.3 Effektivität der Wasserextraktion

Zur Bestimmung der Effektivität der Meerwasserextraktion mit XAD-2 Harzen wurden zwei Extraktionshülsen hintereinander geschaltet (Flußrate  $500 \text{ ml Min.}^{-1}$ ). Die absorbierte Menge der CB wurde in drei Wasserproben aus 250 m, 750 m und 4000 m Tiefe an der jeweils ersten und zweiten Säule bestimmt (Tabelle 15, Anhang). In allen drei untersuchten Proben wurden an der zweiten Extraktionssäule weniger als  $1 \text{ pg dm}^{-3}$

CB gemessen. Die bestimmten Mengen entsprachen für die 250 m und 750 m Proben nur 6% bzw. 9% des Gehaltes der ersten Säule. Nur bei der dritten Probe aus 4000 m Wassertiefe wurden größere Anteile gemessen (26%). Die Werte dieser Extraktion lagen aber dicht am Blindwert der Methode von ungefähr  $0.15 \text{ pg dm}^{-3}$  ( $0.01 \text{ pg}$  pro CB-Komponente). Die Versuche belegten, daß bei den verwendeten Bedingungen über 90% des CB-Gehaltes mit einer XAD-2- Hülse aus dem Wasser extrahierbar waren.

### 3.4.4 Parallele Extraktion einer Wasserprobe

Während der Fahrt mit dem Forschungsschiff POSEIDON ins Skagerrak (Februar 1987) wurde eine mit dem großen Wasserschöpfer genommene Wasserprobe parallel durch zwei XAD-2-Hülsen geleitet. Die beiden aufgearbeiteten Extrakte von je 200 Litern Wasser zeigten übereinstimmende Muster in der individuellen CB-Zusammensetzung. Auch die Konzentrationen aller individuellen CB waren ungefähr gleich hoch. Verschiedenes XAD-2-Material, welches nach den oben beschriebenen Methoden behandelt wurde, hatte demnach ähnliche Effektivitäten.

### 3.5 Ergebnisse der HPLC-Trennung

Für die Analyse von organischen Spurenstoffen aus Meerwasser ist es notwendig, große Wasservolumen zu extrahieren und die Extrakte bis auf wenige  $\mu\text{l}$  aufzukonzentrieren. Dadurch werden neben den Organochlorverbindungen auch viele andere Verbindungen mit oft sehr viel höheren Konzentrationen angereichert. Obwohl die in der gaschromatographischen Trennung von Chlorbiphenylen verwendeten Elektronen-Einfang-Detektoren (ECD) selektive Detektoren sind, müssen vor der Gaschromatographie viele störende Verbindungen abgetrennt werden. Dies sind z.B. Benzolderivate und polycyclische Aromaten, die selbst ECD-aktiv sind oder negative Signale erzeugen. Ebenfalls müssen hochsiedende lipophile Stoffe, die die Kapillarsäule und die Detektorfolie verschmutzen würden, abgetrennt werden.

Die in der Literatur beschriebenen "clean-up" Methoden sind:

1. Adsorptionschromatographie mit Aluminiumoxid (Holden & Marsden, 1969), mit Kieselgel (Steinwandter, 1983) und mit Florisil (Faubert Maunder et al., 1964);
2. Gelpermeationschromatographie (Hopper, 1981);
3. Hochdruckflüssigkeitschromatographie, von Gillespie und Walters (1986) wurde erstmals die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) zur Vortrennung von Pestiziden beschrieben.

Die Vorteile der HPLC-Technik sind die höhere Trennleistung, der geringere Verbrauch an organischen Lösungsmitteln und die bessere Reproduzierbarkeit.

Ziel der Versuche mit der HPLC Technik war es, die Chlorbiphenyle von sehr unpolaren Verbindungen wie Alkanen und Alkenen sowie von aromatischen Stoffen und Pestiziden abzutrennen. Die "CB-Fraktion" sollte dabei alle chlorierten Biphenyle quantitativ enthalten und ein möglichst geringes Lösungsmittelvolumen haben.

Verschiedene Standardgemische aus Alkanen und Alkenen, Aromaten, Pestiziden und Chlorbiphenylen (s. Kapitel 2.2.2)

wurden mit den Laufmitteln n-Hexan, n-Pentan, Dichlormethan und 10%-, 20%-, 50%- Dichlormethan in Hexan chromatographiert. Es wurden jeweils 0.5 ml-Fractionen genommen, diese wurden gaschromatographisch (FID und ECD) untersucht.

Die beste Abtrennung der CB von den anderen Verbindungen wurde mit der Laufmittelreihe:

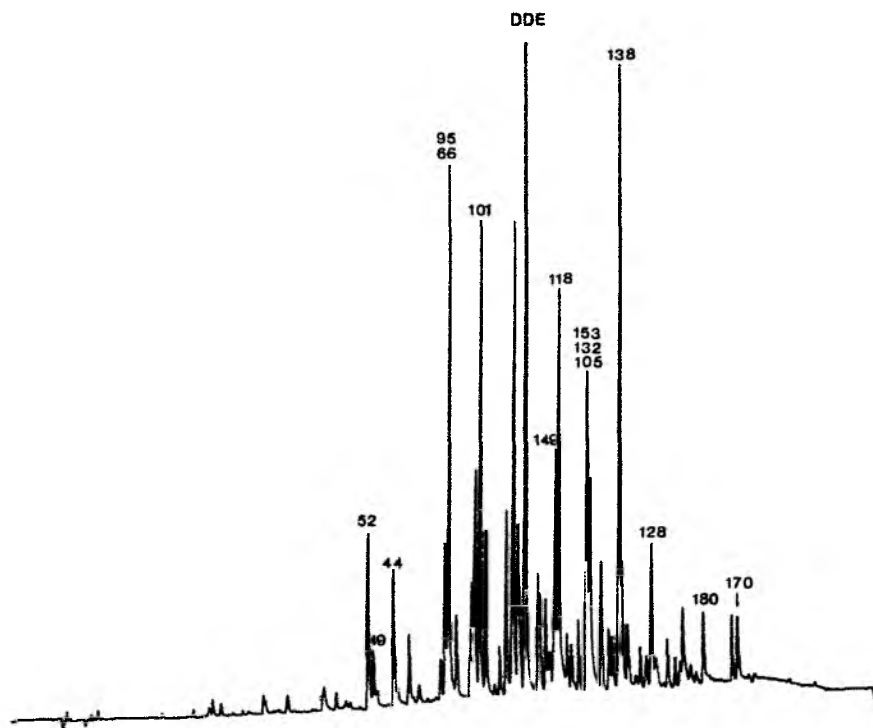
1. n-Pentan (0 - 11.0 ml),
  2. 20% Dichlormethan in n-Hexan (11.0 - 15.0 ml)
  3. 100% Dichlormethan (15.0 - 25.0 ml)
- erhalten (vergl. Tabelle 16, Anhang).

Zur Reinigung von Proben wurden die folgenden Fraktionen genommen :

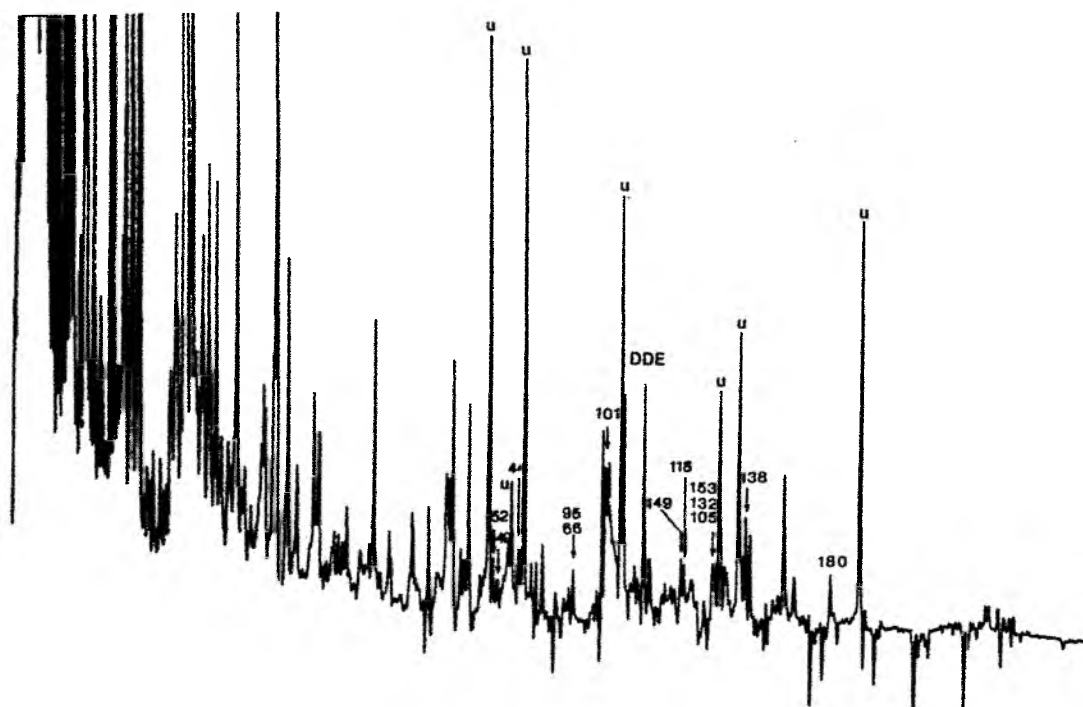
- |                   |                                   |
|-------------------|-----------------------------------|
| 1. 0.5 - 2.0 ml   | Alkane, Alkene                    |
| 2. 2.0 - 4.5 ml   | Chlorbiphenyle                    |
| 3. 4.5 - 11.0 ml  | Aromaten, Toxaphen                |
| 4. 11.0 - 15.0 ml | Pestizide                         |
| 5. 15.0 - 20.0 ml | Säuren (u.a. polare Verbindungen) |

Nach jeweils zehn Chromatographien wurde die Effektivität der HPLC-Säule mit einem Standardgemisch überprüft.

a



b



**Abb. 33: ECD-Chromatogramme eines Pinguin-Fett-Extraktes.**  
 33a: nach "clean-up" mit der HPLC-Technik.  
 33b: nach Säulenchromatographie mit Kieselgel.  
 Die CB sind durch ihre systematischen Nummern  
 identifiziert, DDE = p,p'-DDE, u = unbekannte  
 Verbindungen.

#### 4. Diskussion

##### 4.1 Bedeutung und Auswahl von individuellen Chlorbiphenylen für die Analyse von CB in Umweltproben

Die industriell hergestellten PCB-Gemische sind die praktisch einzigen Quellen für Chlorbiphenyle in der Umwelt. Die CB-Muster in unterschiedlichen Probenmaterialien sind sehr variabel. Keine der gefundenen CB-Zusammensetzungen stimmt völlig mit nur einem der kommerziellen PCB-Produkte überein; eine Ausnahme könnte z.B. eine durch einen defekten Transformator verursachte Kontamination sein, diese Probe würde vermutlich in ihrer Zusammensetzung einem Clophen A50 oder Aroclor 1254 sehr ähnlich sein, da diese PCB-Gemische als Kühlflüssigkeiten in Transformatoren Verwendung finden. In Umweltproben ist normalerweise immer eine Mischung von mehreren PCB-Produkten aus unterschiedlichen Quellen vorhanden. Die Anteile der einzelnen PCB z.B. A30, A40, A50 und A60 die zur Gesamtbelastung beitragen sind aus den komplexen CB-Mustern von Umweltproben nicht mehr bestimmbar. Die Variabilität der CB-Zusammensetzung wird noch größer wenn man den Verbleib von individuellen CB betrachtet. Durch physikalische- (z.B. unterschiedliche Partialdrücke der individuellen CB), durch biologische- (z.B. Metabolisierung in Organismen) und durch chemische Prozesse (z.B. photochemische Reaktionen) können CB selektiv verändert werden. Eine "einfache" Bestimmung des CB-Gehaltes ist daher nicht möglich. Eine exakte CB-Analyse kann nur durch Quantifizierung von einzelnen Kongeneren erfolgen. Die Beurteilung der ökologischen Effekte einer CB-Belastung kann zudem nicht durch die Angabe von  $\sum$  "PCB", wie zur Zeit noch weitgehend üblich, erfolgen, da die toxikologischen Wirkungen von individuellen CB sehr unterschiedlich sind.

Die Kenntnis der CB-Zusammensetzung in den kommerziellen PCB-Gemischen bildet die Grundlage für die Auswahl von zu bestimmenden Kongeneren und für eine genaue Bestimmung des CB-Gehaltes in Umweltproben.

#### 4.1.1 Chlorbiphenyle in kommerziellen PCB-Gemischen

Für eine quantitative gaschromatographische Bestimmung (ECD) von CB ist aufgrund der unterschiedlichen "Responsefaktoren" (Mullin et al., 1984) eine Trennung der individuellen Komponenten in "Einzelpeaks" notwendig.

Mit einer SE-54-Kapillarsäule und zwei Säulenkombinationen in der MDGC-Technik wurden alle 209 möglichen Chlorbiphenyle gaschromatographisch getrennt und die Kongeneren (>0.05 Gew.%) in den Aroclor- und Clophen-Gemischen nachgewiesen. Hierzu standen alle benötigten CB als Referenzverbindungen zur Verfügung. Die Anteile der individuell quantifizierten CB in den PCB-Gemischen wurden summiert. Die Summen lagen zwischen 97.6 % (Aroclor 1254) und 109.2 % (Clophen A60); vergl. Tabelle 2 (Anhang). Obwohl Fehler, z.B. durch falsche Konzentrationsangaben der Standardlösungen oder der PCB-Gemische selbst, nicht ganz auszuschließen sind liegen die Gew.% nahe beim theoretischen Wert (100 %).

Die Chlorgehalte der untersuchten PCB-Gemische lagen zwischen 21 % (Aroclor 1221) und 60 % (Aroclor 1260), in diesen wurden 132 der möglichen 209 Kongeneren identifiziert (>0.05 Gew.%). Unter den nachgewiesenen Komponenten waren CB von den Monochlorbiphenylen (Nr.1-3) bis zum Decachlorbiphenyl (Nr.209) vertreten. Von verschiedenen Herstellern produzierte PCB mit ähnlichen Chlorgehalten zeigten große Übereinstimmung bei der Zusammensetzungen. In dieser Arbeit nicht berücksichtigte PCB-Gemische, z.B. die Aroclors 1248 oder 1268, haben vermutlich nur relativ andere CB-Gew %-Verteilungen die sich ebenso aus den 132 Kongeneren zusammensetzen. Hieraus kann gefolgert werden, daß die hier identifizierten Komponenten alle relevanten CB in der Umwelt repräsentieren.

Mit Hilfe der MDGC-Technik gelang es auch erstmals die toxikologisch bedeutendsten Chlorbiphenyle, die CB Nr. 77, 126 und 169, in den Clophen- und Aroclor-Gemischen gaschromatographisch nachzuweisen.

Interessant ist der Vergleich der experimentellen Daten mit theoretischen Überlegungen. Kommerzielle PCB-Gemische werden durch Umsetzung von Biphenyl mit Chlor und Eisenchlorid-katalysatoren hergestellt. Diese Reaktionen verlaufen nach dem Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution und sind kinetisch kontrolliert. Im Zwischenprodukt entsteht ein Carboniumion, dessen Stabilität von den Substituenten beeinflusst wird. Der erste Angriff eines elektrophilen Reagenzes ( $\text{Cl}^+$ ) an einem Benzolring, welcher mit einem Phenylrest substituiert ist, erfolgt bevorzugt in ortho- und para- Stellung. Die weiteren Substitutionen werden auch von den eingeführten Chloratomen beeinflusst, diese wirken o-,p-dirigierend, aber destabilisierend (Sykes, 1979). Sterische Effekte gewinnen bei den höherchlorierten Verbindungen zusätzlich an Bedeutung.

Auf der Basis von elektronischen Effekten sind Substitutionen in 2, 4, 2+5, 2+4, 2+3, 2+4+5, 2+3+4, 2+3+6 und 2+3+4+5 Position am wahrscheinlichsten. Alle oben erwähnten Hauptkomponenten in den PCB-Gemischen enthalten diese Strukturmerkmale, z.B. CB Nr.8 (2,4'), Nr.18 (2,2',5), Nr.153 (2,2',4,4',5,5'), Nr.138 (2,2',3,4,4',5') und Nr.180 (2,2',3,4,4',5,5'). Zwischenprodukte, die zu Chlorsubstitutionen in 3, 3+5 und 2+3+5 Positionen am Biphenyl führen, sind dagegen kinetisch benachteiligt. Die Chlorbiphenyle mit diesen Strukturelementen an beiden Benzolringen, die CB Nr.11 (3,3'), 14 (3,5), 23 (2,3,5), 36 (3,3',5), 57 (2,3,3',5), 80 (3,3',5,5'), 111 (2,3,3',5,5') und 133 (2,2',3,3',5,5'), konnten in keinem der PCB-Gemische identifiziert werden.

Die Anwesenheit aller Chloratome an einem der beiden Ringe ist ebenfalls unwahrscheinlich, dies trifft für die Komponenten mit drei oder mehr Chloratomen, Nr. 21, 23, 24, 29, 30, 38, 61, 62, 65 und 116, zu. Von diesen wurden nur die CB Nr.24 und 29 mit den bevorzugten Substitutionen in 2,3,6 bzw. 2,4,5 Positionen nachgewiesen, die anderen waren in allen untersuchten PCB Produkten kleiner als 0.05 %.

Im Vergleich mit früheren Untersuchungen zeigt es sich, daß die größten Übereinstimmungen mit den Arbeiten existierten, bei denen viele Referenzverbindungen zur Verfügung standen (Duinker & Hillebrand, 1983a, Schulte & Malisch, 1983 sowie Safe et al., 1985). Duinker & Hillebrand (1983a) konnten durch massenspektrometrische Analysen von einigen Komponenten aus den Clophen-Gemische nur die Zahl der Chloratome am Biphenyl ermitteln. In vielen Fällen wurden in früheren Arbeiten coeluierende CB bei der eindimensionalen Gaschromatographie nicht bemerkt. Sehr große Differenzen ergaben sich im Vergleich mit den von Ballschmiter & Zell (1980) veröffentlichten Zuordnungen. Leider werden ihre Angaben in anderen Arbeiten sehr häufig zur Bestimmung von Chlorbiphenylen in Umweltproben herangezogen.

#### 4.1.2 Auswahl von CB zur Bestimmung in Meerwasserproben

Die CB-Zusammensetzungen von unterschiedlichen Probenmaterialien aus der Umwelt (z.B. Luft, Sediment, Organismen) und den kommerziellen PCB-Produkten sind sehr variabel. Eine Bestimmung der CB-Gehalte durch Quantifizierung mit einem PCB-Gemisch als Referenz führt daher nur zu ungenauen Ergebnissen.

Voraussetzung für eine Auswahl von individuellen CB als Referenzverbindungen ist, daß diese Komponenten in PCB-Produkten enthalten sind und damit potentiell auch in die Umwelt gelangt sein können. Außerdem müssen sie gaschromatographisch separierbar sein und als Standard in reiner Form zur Verfügung stehen.

Viele Auswahlkriterien für verschiedene Fragestellungen sind denkbar. Durch eine Quantifizierung aller Hauptkomponenten (>1-5%) in einer Umweltprobe, z.B. die Kongeneren Nr.138, 153 und 180 in marinen Säugetieren (Duinker et al., 1989), kann der größte Teil einer CB-Belastung ermittelt werden. Um Unterschiede zwischen CB-Mustern zu erkennen kann die Zahl



und die Stellung der Chloratome am Biphenyl bzw. die Persistenz der Verbindung entscheidend werden. Zur Untersuchung von Transportprozessen sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften z.B. die Flüchtigkeit der CB zu beachten (Duinker & Bouchertall, 1989). Die toxikologisch bedeutendsten Chlorbiphenyle sind die 'non'-ortho-Chlor-Kongeneren (Nr.77, 126 und 169) und ihre 'mono'-ortho-Chlor-Derivate (Tanabe et al., 1987).

Die Konzentrationen von CB in den untersuchten Meerwasserproben lagen meist unterhalb von  $1 \text{ pg dm}^{-3}$ . Um die CB-Muster aller Proben miteinander vergleichen zu können war es daher notwendig die CB auszuwählen, die in jeder Wasserprobe nachweisbar waren. So konnten z.B. die Kongeneren Nr.77 und 126 nur in wenigen Proben identifiziert werden und wurden daher hier nicht berücksichtigt.

Insgesamt wurden die Konzentrationen von 23 Chlorbiphenylen in allen Meerwasserproben bestimmt; die Kongeneren:

Nr. 8, 18, 22, 26, 28, 31, 44, 49, 52, 70, 101, 110, 118, 128, 138, 149, 153, 170, 180, 183, 187, 194 und 199.

Unter diesen Verbindungen waren die CB-Hauptkomponenten in allen untersuchten Wasserproben zu finden. Die Summe der 23 quantifizierten CB entsprach zwischen 50 - 60 % des "Gesamt-CB-Responses" der Proben. 17 der Komponenten eluierten als "Einzelpeak" auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule, die anderen wurden durch MDGC getrennt (vergl. Abb.19a,b und Tabelle 7). Die Zahl der Chloratome am Biphenyl lag zwischen zwei (CB Nr.8) und acht (CB Nr.199), es wurde versucht niedrig- und höherchlorierte CB gleichermaßen zu berücksichtigen, um Unterschiede im CB-Muster deutlich machen zu können.

## 4.2 Chlorbiphenyle im Meerwasser des Nordatlantiks und der Nordsee

### 4.2.1 CB-Gehalte und CB-Verteilungen

Die niedrigen Gehalte von CB im Meerwasser machten eine Extraktion und Anreicherung vor der gaschromatographischen Analyse notwendig. Die Nachweisgrenze war dabei abhängig von dem extrahierten Wasservolumen und von dem Blindwert der Methode, der wesentlich von der Qualität der Lösungsmittel abhängig war.

Zum Beispiel: mit dem ECD in der MDGC-Technik konnten noch 0.1 pg CB pro Injektion (1  $\mu$ l) gefunden werden; es wurden 400  $\text{dm}^3$  Wasser aufgearbeitet und bis auf 20  $\mu$ l eingengt; somit konnten bis zu 0.005 pg  $\text{dm}^{-3}$  nachgewiesen werden.

Die größten Schwierigkeiten bei der Erstellung der Blindwerte ergaben sich durch Kontaminationen aus der Atmosphäre, besonders das Arbeiten an Bord der Schiffe erwies sich als problematisch. Durch die Verwendung von in Glasampullen abgeschmolzenen Lösungsmitteln und einem geschlossenen Probennahmesystem wurden "Gesamtprozedurblanks" (Extraktion, Aufarbeitung und GC-Bestimmung) von etwa 0.01 pg  $\text{dm}^{-3}$  Chlorbiphenyl erreicht. Die Probennahme im Wasser selbst konnte nicht kontrolliert werden, daher könnten die niedrigsten gemessenen Konzentration fehlerhaft sein.

Die im Meerwasser des Nordatlantiks nachgewiesenen CB-Gehalte lagen zwischen 3.0 - 24.2 pg  $\text{dm}^{-3}$  im Oberflächenwasser bis 250 m Wassertiefe sowie zwischen <1.0 - 2.2 pg  $\text{dm}^{-3}$  im Tiefenwasser (4000 m). Diese Konzentrationen lagen weit unter den bisher für das Untersuchungsgebiet veröffentlichten Daten von etwa 0.1 - 1 ng  $\text{dm}^{-3}$  (Harvey et al. 1974). Die früher bestimmten höheren Werte könnten durch eine Abnahme des PCB-Verbrauchs erklärt werden, vermutlich sind sie aber auf unzureichende Methoden zurückzuführen.

Die in Abbildung 34 dargestellte vertikale Verteilung von sechs Chlorbiphenylen in 250 m, 750 m und 3500 m Tiefe im Seegebiet bei nördlich der Azoren zeigt deutlich die Abnahme

der CB-Konzentration mit der Tiefe.

Die sechs ausgewählten Chlorbiphenyle wiesen die höchsten gemessenen Konzentrationen auf und repräsentierten die unterschiedlichen Chlorierungsgrade. Die Daten der Oberflächenprobe (6 m Wassertiefe) wurden nicht berücksichtigt, da sie nicht während der METEOR-Fahrt wie die in Abbildung 34 dargestellten Werte, sondern erst im Jahr darauf genommen wurde.

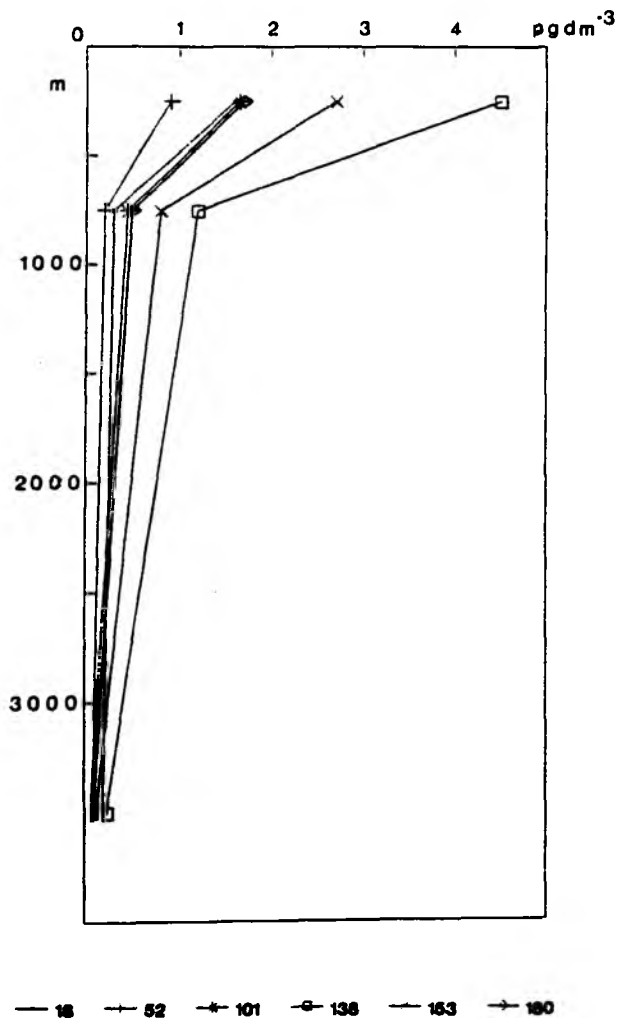


Abb. 33: Vertikalprofil von sechs CB bei 47°N, 20°W (Mai 1986)

Die regionale Verteilung der CB-Gehalte in der Nordsee hat Hinweise auf die große Bedeutung der durch die Flüsse, besonders den Rhein und die Elbe, in die südliche Nordsee eingebrachten CB ergeben. Die höchsten Konzentrationen wurden im Mündungsgebiet der Elbe und im Kontinentalen Küstenwasser gemessen.

In Wasserkörpern mit Salzgehalten  $> 34.5$  lagen die CB-Gehalte zwischen  $13.5 - 60.3 \text{ pg dm}^{-3}$ , also maximal nur dreimal so hoch als im Nordatlantik bestimmt wurde. Der Anstieg der CB-Gehalte während der Fahrt im August 1988 vom Englischen Kanal bis ELBE-1 ist in Abbildung 35 dargestellt; aus dem entsprechenden T/S-Diagramm (Abb.36) wird deutlich, daß es sich hierbei um eine Mischung zweier unterschiedlicher Wasserkörper gehandelt hat. In diesem Fall zeigten die Chlorbiphenyle ein konservatives Verhalten.

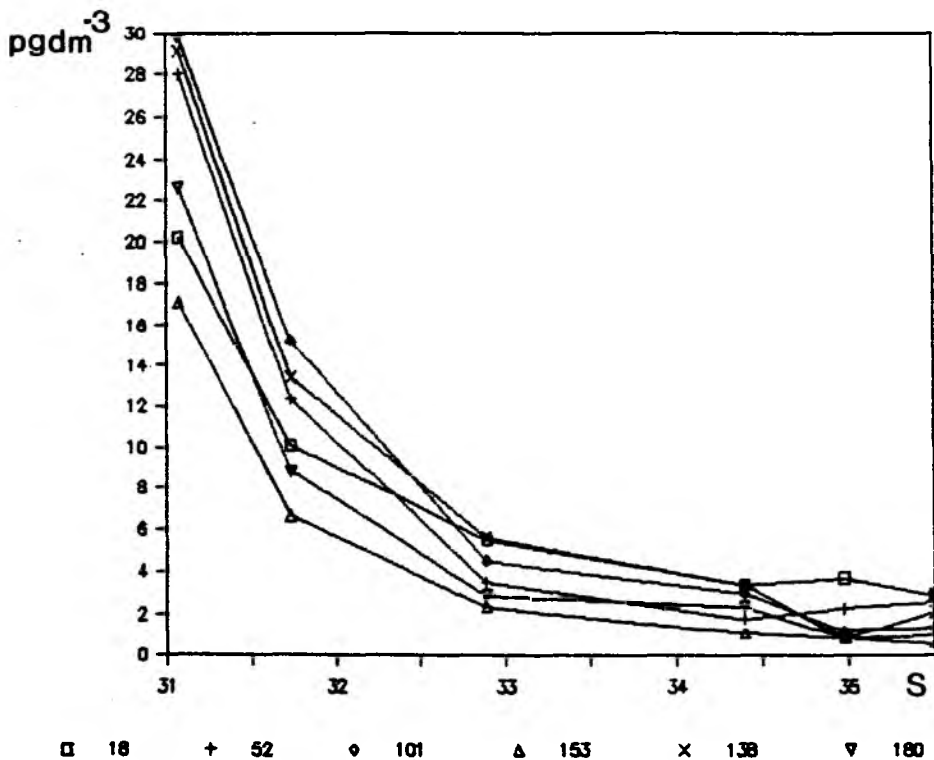
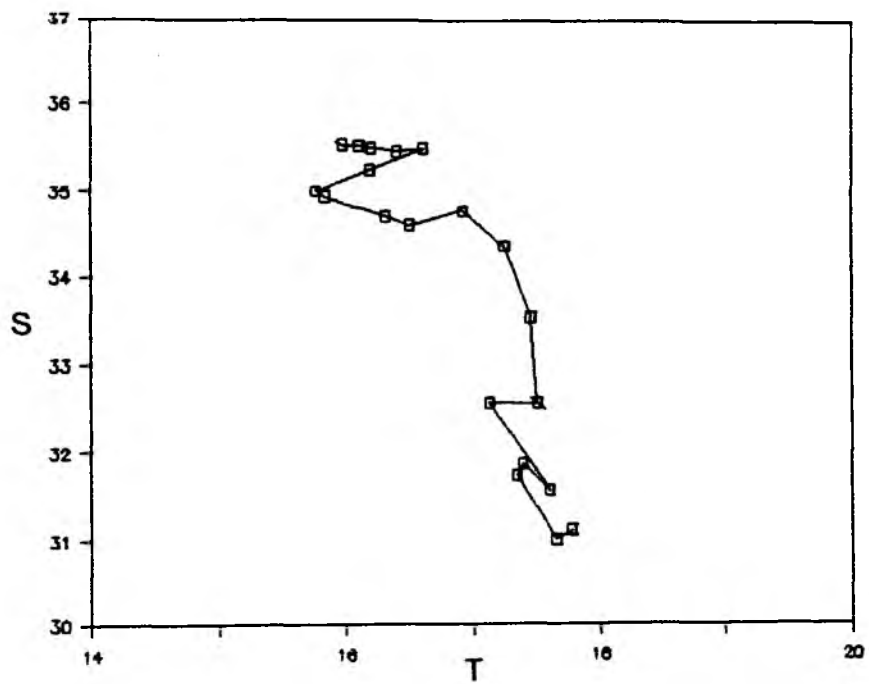


Abb. 35: Konzentrationen von sechs CB bei unterschiedlichen Salzgehalten (F.S.Poseidon-Fahrt Nr. 149, August 1988)



**Abb. 36: T/S-Diagramm der F.S.Poseidon-Fahrt Nr.149, August 1988**

## 5.Literatur

Addison, R.F., 1983. PCB replacements in dielectric fluids. Environ. Sci. Technol. 17, 486A-494A.

Ahnoff, M. & B.J. Josefsson, 1974. Simple apparatus for on-site continuous liquid-liquid extraction of organic compounds from natural waters. Anal. Chem. 46, 658-663.

Albro, P.W., J.T. Corbett & J.L. Schroeder, 1981. Quantitative characterization of polychlorinated biphenyl mixtures by gas chromatography using capillary columns. J. Chromat. 205, 103-111.

Atlas, E. & C.S. Giam, 1981. Global Transport of organic pollutants: Ambient concentrations in the remote marine atmosphere. Science 221, 163-165.

Atlas, E., T. Bidleman & C.S. Giam, 1986. Atmospheric transport of PCBs to the oceans. In: J.S. Waid (Ed.), PCBs and the environment, CRC Press, Boca Raton, Vol.I, 79-100.

Ballschmiter, K. & M. Zell, 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls by glass capillary gas chromatography. Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 20-31.

Bidleman, T.F., E.J. Christensen, W.N. Billings & R. Leonard, 1981. Atmospheric transport of organochlorines in the North Atlantic gyre. J. Mar. Res. 39, 443-464.

Brodsky, J. & K. Ballschmiter, 1988. Reversed phase liquid chromatography of PCBs as a basis for the calculation of water solubility and log  $k_w$  for polychlorobiphenyls. Fresenius Z. Anal. Chem. 331, 295-301.

Brownawell, B.J. & J.W. Farrington, 1986. Biogeochemistry of PCBs in interstitial waters of a coastal marine sediment. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 157-169.

Brüggemann, L. & B. Luckas, 1979. Polychlorierte Biphenyle und DDT-Metaboliten im Oberflächenwasser des Atlantik. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 7, 435-447.

Cadogan, J., D. Roy & D. Smith, 1966. An alternative to the Sandmeyer Reaction. J. Chem. Soc. (C), 1249-1250.

Carlson, H. (Ed.), 1986. Quality status of the North Sea. Dt. hydrogr. Z. Erg.-H.B 16, 424pp.

Chiou, C.T., P.E. Porter & D.W. Schmedding, 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. Environ. Sci. Technol. 17, 227-231.

Dawson, R. & J.P. Riley, 1977. Chlorine-containing pesticides

and polychlorinated Biphenyls in british coastal waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 4, 55-69.

Deans, D.R., 1968. *Chromatographia*, 1, 18-22.

Deans, D.R., 1981. Use of heart cutting in gas chromatography: a review. *J. Chromatogr.* 203, 19-28.

De Lappe, B.W., R.W. Risebrough & W. Walker II, 1983. A large-volume sampling assembly for the determination of synthetic organic and petroleum compounds in the dissolved and particulate phases of seawater. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40, 322-336.

Deutsches Hydrographisches Institut, 1989. Überwachung des Meeres, Bericht für das Jahr 1987. Hamburg.

Dickhut, R.M., A.W. Andren & D.E. Armstrong, 1986. Aqueous solubilities of six polychlorinated biphenyl congeners at four temperatures. *Environ. Sci. Technol.* 20, 807-810.

Dietrich, G., 1950. Die natürlichen Regionen von Nord- und Ostsee auf hydrographischer Grundlage. *Kieler Meeresforsch.* 7, 35-69.

Dietrich, G. & J. Ulrich (Hrsg.), 1968. Atlas zur Oceanographie. Bibliographisches Institut, Mannheim.

Dietrich, G., K. Kalle, W. Krauss & G. Siedler, 1975. Allgemeine Meereskunde, 3. Auflage, Bornträger Verlag, Berlin.

Di Toro, D.M. & L.M. Horzempa, 1982. Reversible and resistant components of PCB absorption-desorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 16, 594-602.

Duinker, J.C. & M.T.J. Hillebrand, 1979. Behaviour of PCB, Pentachlorobenzene, Hexachlorobenzene, HCHs, Dieldrin, Endrin and p,p'-DDD in the Rhine-Meuse estuary and the adjacent coastal area. *Neth. J. Sea Res.* 13, 256-281.

Duinker, J.C., 1980. Particulate matter in estuaries: Adsorption and desorption processes. In: Olausson, E. & I. Cato (eds). *Chemistry and biochemistry of estuaries*. Wiley: 121-151.

Duinker, J.C., M.T.J. Hillebrand, K.H. Palmork & S. Wilhelmsen, 1980. An evaluation of existing methods for quantitation of polychlorinated biphenyls in environmental samples and suggestions for an improved method based on measurement of individual components. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 25, 956-964.

Duinker, J.C., M.T.J. Hillebrand, R.F. Nolting & S. Wellershaus, 1982. The river Elbe: Processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing. *Neth. J. Sea Res.* 15, 141-169.

Duinker, J.C. & M.T.J. Hillebrand, 1983a. Characterization of PCB components in Clophen formulations by capillary GC-MS and GC-ECD techniques. *Environ. Sci. Technol.* 17, 449-456.

Duinker, J.C. & M.T.J. Hillebrand, 1983b. Determination of selected organochlorines in seawater. In: K. Grasshoff, M. Ehrhardt & K. Kremling (Eds.), *Method of seawater analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 290-309.

Duinker, J.C., J.P. Boon & M.T.J. Hillebrand, 1984. Organochlorines in the dutch wadden sea. *Netherlands Inst. for Sea Research Publ. Ser.* 10, 211-228.

Duinker, J.C., 1985. Chemical pollutants in the marine environment, with particular reference to the North Sea. In: H.W. Nürnberg (Ed). *Pollutants and their ecotoxicological significance*, Wiley, 255-268.

Duinker, J.C., 1986. The role of small, low density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North Sea area). *Neth. J. Sea Res.* 20, 229-238.

Duinker, J.C. & J.P. Boon, 1986. PCB congeners in the marine environment - a review. In: Björseth, A. & G. Angeletti (Eds.), *Organic micropollutants in the aquatic environment. Proceedings of the Fourth European Symposium held in Vienna, Austria, Oct. 22-24, 1985*, Reidel, Dordrecht, 187-205.

Duinker, J.C., A.H. Knap, K.C. Binkley, G.H. van Dam, A. Darrel-Rew & M.T.J. Hillebrand, 1988. Method to represent the qualitative and quantitative characteristics of PCB mixtures. *Mar. Pollut. Bull.* 19, 74-79.

Duinker, J.C., M.T.J. Hillebrand, T. Zeinstra & J.P. Boon, 1989. Individual chlorinated biphenyls and pesticides in tissues of some cetacean species from the North sea and the Atlantic Ocean; tissue distribution and biotransformation. *Aquatic Mammals*, 15.3, 95-124.

Duinker, J.C. & F. Bouchertall, 1989. On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols, and rain. *Environ. Sci. Technol.* 23, 57-62.

Eisenreich, S.J., B.B. Looney, J.D. Thornton, 1981. Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. *Environ. Sci. Technol.* 15, 30-38.

Eisenreich, S.J., 1987. The chemical limnology of nonpolar organic contaminants: Polychlorinated Biphenyls in Lake Superior. In: R.A. Hites & S.J. Eisenreich (Eds.), *Sources and fates of aquatic pollutants*, Amer. Chem. Soc., 393-469.

Eisenreich, S.J., P.D. Capel, J.E. Baker & B.B. Looney, 1988. Chemical limnology of PCBs in Lake Superior - a case study. In: Schmidtke, N.W. (Ed). *Toxic contamination in large lakes. Vol.3, sources, fate, and controls of toxic contaminants*, Lewis publishers, Chelsea, 291-318.



Ehrhardt, M., 1987. Lipophilic organic material: An apparatus for extracting solids used for their concentration from sea water. ICES, Techniques in marine environmental science, No.4.

Ernst, W., J.P. Boon & K. Weber, 1988. Occurrence and fate of organic micropollutants in the North Sea. In: W. Salomons, B. Bayne, E. Duursma & U. Förstner (Ed.), Pollution of the North Sea. Springer Verlag, Berlin, 284-299.

Faubert Maunder, M.J.De, H. Egan, E.W. Godly, E.W. Hammond, J. Roburn & J. Thomson, 1964. Clean-up of animal fats and dairy products for the analysis of chlorinated pesticide residues. Analyst 39, 168-174.

Gaul, H. & U. Ziebarth, 1983. Method for the analysis of lipophilic compounds in water and results about the distribution of different organochlorine compounds in the North Sea. Dt. hydrogr. Z. 36, 191-212.

Gaul, H., 1987. Der Eintrag von Organohalogenverbindungen über die Atmosphäre in die Nordsee. Dt. hydrogr. Z. 40, 221-224.

Gerard, R. & M. Ewing, 1961. A large-volume water sampler. Deep-Sea Research 8, 298-301.

Gillespie, A.M. & S.M. Walters, 1986. HPLC silica column fractionation of pesticides and PCB from butterfat. J. of Liquid chromatography 9, 2111-2141.

Gomez-Belinchon, J., J.O. Grimalt & J. Albalges, 1988. Intercomparison study of liquid-liquid extraction and adsorption on Polyurethane and Amberlite XAD-2 for the analysis of Hydrocarbons, Polychlorobiphenyls, and fatty acids dissolved in seawater. Environ. Sci. Technol. 22, 677-685.

Gregor, D.J. & W.D. Gummer, 1989. Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in canadian arctic snow. Environ. Sci. Technol. 23, 561-565.

Gschwend, P.M. & S-C. Wu, 1985. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. Environ. Sci. Technol. 19, 90-96.

Hargrave, B.T., W.P. Vass, P.E. Erickson & B.R. Fowler, 1988. Atmospheric transport of organochlorines to the arctic ocean. Tellus, 40B, 480-493.

Harding, G.C., 1986. Organochlorine dynamics between zooplankton and their environment, a reassessment, Mar. Ecol. Prog. Ser. 33, 167-191.

Harvey, G.R., W.G. Steinhauer & J.M. Teal, 1973. Polychlorobiphenyls in North Atlantic Ocean water. Science 180, 643-644.

Harvey, G.R. & W.G. Steinhauer, 1974. Atmospheric transport of polychlorobiphenyls to the north atlantic. *Atmospheric Environ.*, 8, 777-782.

Harvey, G.R., W.G. Steinhauer & H.P. Miklas, 1974. Decline of PCB concentrations in North Atlantik surface water. *Nature* 252, 387-388.

Harvey, G.R. & W.G. Steinhauer, 1976. Transport pathways of polychlorinated biphenyls in Atlantic water. *J. Mar. Res.* 34, 561-575.

Hawker, D.W. & D.W. Connell, 1988. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.* 22, 382-387.

Herrmann, R. & W. Thomas, 1984. Behaviour of some PAH, PCB and organochlorine pesticides in an estuary, a comparison-Exe, Devon. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 319, 152-159.

Hesse, M., H. Meier & B. Zeeh, 1979. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart.

Hill, H.W., 1973. Currents and water masses. In: E.D. Goldberg (Ed.), *North Sea science*. Cambridge, Mass.: The MIT press, 18-42.

Holden, A.V., 1979. Input of organochlorines to North Sea via atmospheric deposition. *ICES C.M.*, E:46.

Holden, A.V. & K. Marsden, 1969. Single-stage clean-up of animal tissue extracts for organochlorine residue analysis. *J. Chromatogr.* 44, 481-492.

Hopper, M.L., 1981. Gel Permeation system for removal of fats during analysis of foods for residues of pesticides and herbicides. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 64, 720-723.

Huckins, J.N., T.R. Schwartz, J.D. Petty & L.M. Smith, 1988. Determination, fate, and potential significance of PCBs in fish and sediment samples with emphasis on selected AHH-inducing congeners. *Chemosphere* 17, 1995-2016.

Hutzinger, O., S. Safe & V. Zitko, 1974. *The chemistry of PCB's*. CRC Press, Cleveland, Ohio.

Hutzinger, O., S. Safe & V. Zitko, 1971. Polychlorinated Biphenyls: Synthesis of some individual chlorobiphenyls. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 6, 209-219.

International council for the exploration of the sea (ICES), 1983. Flushing time of the North Sea. *ICES Coop. Res. Rep.* No. 123.

Intergovernmental Oceanographic Commission (IOC), Technical Series No.26, Unesco Paris, 1984.

Jensen, S., 1966. Report of a new chemical hazard. *New Scient.* 32, 612.

Jensen, S. & G. Sundström, 1974. Structures and levels of most chlorobiphenyls in two technical PCB products and in human adipose tissue. *Ambio* 3, 70-76.

Kannan, N., S. Tanabe, T. Wakimoto & R. Tatsukawa, 1987. Coplanar polychlorinated biphenyls in aroclor and kanechlor mixtures. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 70, 451-454.

Kannan, N., S. Tanabe & R. Tatsukawa, 1988. Potentially hazardous residues of non-ortho chlorine substituted coplanar PCBs in human adipose tissue. *Archives of Environmental Health*, 43(1), 11-14.

Kannan, N., S. Tanabe, R. Tatsukawa & D.J.H. Phillips, 1989. Persistence of highly coplanar PCBs in aquatic ecosystems: Uptake and release kinetics of coplanar PCBs in green-lipped mussels (*Perna viridis* L.). *Environ. Pollut.* 56, 65-76.

Knap, A.H., K.S. Binkley & W.G. Deuser, 1986. Synthetic organic chemicals in the deep Sargasso Sea. *Nature* 319, 572-574.

Knickmeyer, R. & H. Steinhart, 1988. The disturbants of cyclic organochlorines in North Sea Sediments. *Dt. hydrogr. Z.* 41, 1-21.

Krämer, W. & K. Ballschmiter, 1988. Global baseline pollution studies XII. Content and pattern of polychloro-cyclohexanes (HCH) and -bi-phenyls (PCB), and content of hexachlorobenzene in the water column of the Atlantic Ocean. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 330, 524-526.

Kremling, K., 1985. The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese and aluminium in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep-Sea Research*, 32, 531-555.

Laevestu, T., 1963. Surface water types of the North Sea and their characteristics. In: *Serial atlas of the marine environment*. Am. Geogr. Soc., Folio 4.

Law, R.J., C.R. Allchin & J. Harwood, 1989. Concentrations of organochlorine compounds in the blubber of seals from Eastern and North-eastern England. *Mar. Pollut. Bull.* 20, 110-115.

Lee, A., 1970. The currents and water masses of the North Sea. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* 8, 33-71.

Lee, A. & J. Ramster (Eds.), 1981. *Atlas of the seas around the British Isles*. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Lowestoft.

Mackay, D., S. Patterson & W.H. Schroeder, 1986. Model describing the rates of transfer processes of organic chemicals between atmosphere and water. *Environ. Sci.*

Technol. 20, 810-816.

McFarland, V.A. & J.U. Clarke, 1989. Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: Considerations for a congener-specific analysis. *Environmental Health Perspectives*, 81, 225-239.

McKinney, J.D. & P. Singh, 1981. Structure-activity relationships in halogenated biphenyls: unifying hypothesis for structural specificity. *Chem. Biol. Interact.*, 33, 271-283.

McKinney, J.D., K.E. Gottschalk & L. Pedersen, 1983. The polarizability of planar aromatic systems. An application to polychlorinated biphenyls, dioxins and polyaromatic hydrocarbons. *J. Mol. Struct.* 105, 427-438.

Mittelstaedt, E., 1986. Nordosteuropäisches Monitoring Programm (NOAMP). Deutsches Hydrographisches Institut, Hamburg.

Müller, W. & F. Korte, 1973. Polychlorierte Biphenyle-Nachfolger des DDT? *Chemie in unserer Zeit* 7, 112-119.

Mullin, M., G. Sawka, L. Safe, S. McCrindle & S. Safe, 1981. Synthesis of the octa- and nonachlorobiphenyl isomers and congeners and their quantitation in commercial Polychlorinated Biphenyls and identification in human breast milk. *J. Anal. Toxicol.* 5, 138-147.

Mullin, M., C. Pochini, S. McCrindle, M. Romkes, S. Safe & L. Safe, 1984. High-Resolution PCB analysis: Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.* 18, 468-476.

N.A.S., 1979. Polychlorinated Biphenyls. Report prepared by the committee on the assessment of polychlorinated biphenyls in the environment. National Academy of Sciences, Washington D.C., 182pp.

Oppenhuizen, A., F.A.P.C. Gobas, J.M.D. Van der Steen & O. Hutzinger, 1988. Aqueous Solubility of polychlorinated biphenyls related to molecular structure. *Environ. Sci. Technol.* 22, 638-646.

Parkinson, A., L. Robertson, L. Safe & S. Safe, 1980. Polychlorinated biphenyls as inducers of hepatic microsomal enzymes: structure-activity rules. *Chem. Biol. Interact.*, 30, 271-285.

Parkinson, A. & S. Safe, 1987. Mammalian biologic and toxic effects of PCBs. In: S. Safe & O. Hutzinger (Eds.), *Environmental toxin series 1*. Springer Verlag, Berlin.

Pavlou, S.P. & R.N. Dexter, 1979. Distribution of polychlorinated biphenyls (PCB) in estuarine ecosystems. Testing the concept of equilibrium partitioning in the marine environment. *Am. Chem. Soc.* 13, 65-71.

Picer, N. & M. Picer, 1980. Evaluation of macroreticular resins for the determination of low concentrations of chlorinated hydrocarbons in sea water and tap water. *J. Chromatogr.* 193, 357-369.

Rapaport, R.A. & S.J. Eisenreich, 1984. Chromatographic determination of octanol-water partition coefficients for 58 polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.* 18, 163-170.

Reid, P., A. Taylor & J. Stephens, 1988. The hydrographic balances of the North Sea. In: W. Salomons, B. Bayne, E. Duursma & U. Förstner (Ed.), *Pollution of the North Sea*. Springer Verlag, Berlin, 3-20.

Reijnders, P.J.H., 1980. Organochlorine and heavy metal residues in harbour seals from the wadden sea and their possible effects on reproduction. *Neth. J. Sea Res.* 14, 30-65.

Risebrough, R.W., B.W. De Lappe & W. Walker II, 1976. Transfer of higher molecular weight chlorinated hydrocarbons to the marine environment. In: H.L. Windom & R.A. Duce (Eds.), *Marine pollution transfer*, Lexington, Mass., 261-321.

Roether, W., 1971. Flushing of the Gerard-Ewing large-volume water sampler. *J. Geophys. Res.* 76, 5910-5912.

Safe, S., L. Safe & M. Mullin, 1985, Polychlorinated Biphenyls: Congener-specific analysis of a commercial Mixture and a human milk extract. *J. Agric. Food Chem.* 33, 24-29.

W. Salomons, B. Bayne, E. Duursma & U. Förstner (Eds.), *Pollution of the North Sea*. Springer Verlag, Berlin.

Sawhney, B.L., 1988. In: J.S. Waid (Ed.), *PCBs and the environment*, CRC Press, Boca Raton, Vol.I, 47-64.

Schomburg, G., F. Weeke, F. Müller & M. Oreans, 1982. Multidimensional Gas Chromatography in capillary columns using double oven instruments and a newly designed coupling piece for monitoring detection after pre-separation. *Chromatographia* 16, 87-91.

Schomburg, G., H. Husmann & E. Hübinger, 1985. Multidimensional separation of isomeric species of chlorinated hydrocarbons such as PCB, PCDD and PCDF. *J. High Res. Chrom. C.C.* 8, 395-400.

Schulte, E. & R. Malisch, 1983. Berechnung der wahren PCB-Gehalte in Umweltproben. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 314, 545-551.

Siedler, G., H. Schmickler, T.J. Müller, H.-W. Schenke und W. Zenk, 1987. Forschungsschiff METEOR Reise Nr.4, Kapverden Expedition. *Ber. Inst. Meereskd. Univ. Kiel*, Nr. 173, 123 pp.

Sisson, D. & D. Welti, 1971. Structural identification of polychlorinated biphenyls in commercial mixtures by gas-liquid chromatography, nuclear magnetic resonance and mass spectrometry. *J.Chromatogr.*, 60, 15-32.

Stadler, D.F., 1977. Chlorinated Hydrocarbons in the German Bight and the Western Baltic in 1975. *Dt. hydrogr. Z.* 30, 13-195.

Steen, W.C., D.F. Paris & G.L. Baughman, 1978. Partitioning of selected polychlorinated biphenyls to natural sediments. *Water Res.* 12, 655-657.

Steinwandter, H., 1983. Contributions to silica gel application in residue analysis. V. Simple micro method for liquid chromatographic separation of chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls (PCB's). *Fresenius Z. Anal. Chem.* 316, 493-494.

Sturm, R. & J. Gandraß, 1988. Verhalten von schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen an Schwebstoffen des Elbe-Ästuars. *Vom Wasser* 70, 265-280.

Suess, E., 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization. *Nature* 288, 260-263.

Sykes, P., 1979. Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim.

Tanabe, S. & R. Tatsukawa, 1980. Chlorinated hydrocarbons in the north Pacific and Indian Ocean. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 36, 217-288.

Tanabe, S., M. Kawano & R. Tatsukawa, 1982. Chlorinated Hydrocarbons in the Antarctic, Western Pacific and Eastern Indian Oceans. *Trans. Tokyo Univ. Fish.* 5, 97-109.

Tanabe, S. & R. Tatsukawa, 1983. Vertical transport and residence time of chlorinated hydrocarbons in the open ocean water column. *J. Oceanogr. Soc. Japan* 39, 53-61.

Tanabe, S. & R. Tatsukawa, 1986. Distribution, behavior and load of PCBs in the oceans. In: J.S. Waid (Ed.), *PCBs and the environment*, CRC Press, Boca Raton, Vol.I, 143-162.

Tanabe, S., N. Kannan, An. Subramanian, S. Watanabe & R. Tatsukawa, 1987. Highly Toxic Coplanar PCBs: Occurrence, Source, Persistency and Toxic Implications to Wildlife and Humans. *Environ. Pollut.* 47, 147-163.

Tanabe, S., 1988. PCB Problems in the future: Foresight from current knowledge. *Environ. Pollut.* 50, 5-28.

Thomann, R.V., J.P. Connelly & N.A. Thomas, 1987. The Great Lake ecosystem - modelling the fate of PCBs. In: J.S. Waid (Ed.), *PCBs and the environment*, CRC Press, Boca Raton, Vol.III, 153-180.

Waid, J.S., 1986. PCBs and the environment, Vol.1-3, CRC Press, Boca Raton, Florida.

Wells, D.E. & S.J. Johnstone, 1978. The occurrence of organochlorine residues in rain water. Water, Air and Soil Pollut. 9, 271.

Woodburn, K.B., W.J. Doucette & A.W. Andren, 1984. Generator column determination of octanol/water partition coefficients for selected polychlorinated biphenyl congeners. Environ. Sci. Technol. 18, 457-459.

## 6. Anhang

### 6.1 Tabellen

**Tabelle 1: Synthetisierte Chlorbiphenyle; verwendete Abkürzungen:**  
**CA=Chloranilin, DCA=Dichloranilin, TCA=Trichloranilin,**  
**TeCA=Tetrachloranilin, DCB=Dichlorbenzol, TCB=Tri-**  
**chlorbenzol, TeCB=Tetrachlorbenzol**

Ansatz	Cl-Anilin	Cl-Benzol	CB Nr. Ison.4	Laufm.DC	RP-Wert
I	4-CA	1,2-DCB	22	63 Hex/Dichlorn	0.80
			37	37 5:1	0.80
II	2-CA	1,2,3-TCB	41	57 Hex/Aceton	0.75
			76	43 5:1	0.85
III	3-CA	1,3-DCB	25	52 Hex/Dichlorn	0.80
			27	43 5:1	0.80
			36	5	0.75
IV	3-CA	1,2,4-TCB	57	30 Hex	0.65
			59	37	0.55
			67	33	0.65
V	4-CA	1,2,4-TCB	63	24 Hex/Dichlorn	0.70
			64	41 5:1	0.50
			74	35	0.70
VI	2,6-DCA	1,2-DCB	46	56 Hex/Dichlorn	0.75
			71	44 10:1	0.85
VII	2,5-DCA	1,2,4-TCB	92	48 Hex	0.70
			95	25	0.60
			101	27	0.70
VIII	2,3,4-TCA	1,2,4-TCB	130	36 Hex	0.45
			132	25	0.35
			138	39	0.45
IX	2-CA	1,3-DCB	17	66 Hex/Dichlorn	0.70
			19	15 5:1	0.70
			34	19	0.70
X	2,4-DCA	1,3-DCB	47	77 Hex/Dichlorn	0.85
			51	8 10:1	0.75
			68	15	0.85



**Fortsetzung Tabelle 1:**

XI	2,4-DCA	1,2,4-TCB	90	45	Hex	0.80
			91	5		0.70
			99	50		0.80
XII	3,5-DCA	1,2-DCH	68	62	Hex	0.65
			73	10		0.55
			80	28		0.55
XIII	2,4-DCA	1,2,3-TCB	85	58	Hex/Dichlorn 5:1	0.75
			123	42		0.75
XIV	1,2,3-TCA	1,2,4,5-TeCB	177	100	Hex	0.65
XV	3,4,5-TCA	1,2,4,5-TeCB	193	100	Hex	0.70
XVI	2-CA	1,2,4-TCB	43	41	Hex	0.60
			45	14		0.50
			48	45		0.60
XVII	2,3,5,6-TeCA	1,2,4-TCB	178	35	Hex/Dichlorn 5:1	0.80
			179	12		0.80
			187	53		0.80
XVIII	3,5-DCA	1,2,3-TCB	108	81	Hex	0.60
			127	19		0.60

**Tabelle 2: Prozentuale Verteilung der individuellen CB in den untersuchten Clophen- und Aroclor-PCB-Gemischen. Die Kongeneren sind nach ihrer Elution auf einer SE-54 Kapillarsäule geordnet (vergl. die Cluster-Nummern in Spalte 1 mit den Abb. 10 und 11). In Spalte 2 sind die IUPAC-Nummern in Spalte 3 die Stellungen der Chlor-substituenten angegeben. Die CB mit Konzentrationen <0.05 % in allen untersuchten PCB-Produkten sind in Spalte 12 aufgeführt. Mit \* sind diejenigen Kongeneren gekennzeichnet deren Abwesenheit nach Trennung auf einer SE-54 Säule (ohne MDGC) nachgewiesen wurde.**

Domain Number	Chlorobiphenyls No. Structure		Clophen				Aroclor				Absent CBs No.
			A30	A40	A50	A60	1016	1242	1254	1260	
1	10	2,6	0.27	-	-	-	0.37	0.20	-	-	
	4	2,2'	3.56	-	-	-	3.89	3.01	-	-	
2	7	2,4	0.36	-	-	-	0.60	0.60	-	-	
	9	2,5	0.39	-	-	-	0.95	0.54	-	-	
3	6	2,3'	1.49	-	-	-	1.83	1.38	-	-	
4	8	2,4'	10.51	0.23	-	-	10.80	7.65	-	-	
	5	2,3	0.10	-	-	-	0.13	0.06	-	-	
5	19	2,2',6	1.08	0.10	-	-	0.96	0.53	-	-	* 14
6	18	2,2',5	8.81	2.81	-	-	9.03	6.28	0.41	-	* 30,11,12,13
	17	2,2',4	4.55	1.45	-	-	3.84	2.88	0.19	-	
	15	4,4'	3.05	-	-	-	2.90	1.51	-	-	
7	24	2,3,6	0.33	0.04	-	-	0.30	0.22	-	-	
	27	2,3',6	0.52	0.05	-	-	0.47	0.28	-	-	
8	16	2,2',3	3.01	0.76	-	-	2.86	2.01	-	-	
	32	2,4',6	1.41	0.41	-	-	1.34	0.88	-	-	
9	34	2',3,5	0.10	-	-	-	0.12	0.05	-	-	* 23 54
10	29	2,4,5	0.18	-	-	-	0.19	0.10	-	-	
11	26	2,3',5	2.01	0.41	-	-	1.92	1.33	-	-	
12	25	2,3',4	1.30	0.09	-	-	1.19	0.79	-	-	
13	31	2,4',5	5.56	3.29	0.05	-	6.40	4.59	0.22	0.05	50
	28	2,4,4'	8.92	3.68	0.05	-	8.71	6.52	0.25	0.05	
14	20	2,3,3'	0.64	0.05	-	-	1.00	0.29	-	-	21
	33	2',3,4	4.30	2.76	0.11	-	6.25	4.79	0.14	-	
	53	2,2',5,6'	0.45	1.15	0.06	-	0.55	0.64	0.09	-	
15	51	2,2',4,6'	0.27	0.38	-	-	0.36	0.23	-	-	
	22	2,3,4'	5.10	1.61	-	-	4.80	3.41	-	-	
16	45	2,2',3,6	1.10	1.67	-	-	1.66	1.16	-	-	* 36
17	46	2,2',3,6'	0.52	0.74	-	-	0.70	0.49	-	-	* 39
18	69	2,3',4,6	0.05	-	-	-	-	0.11	-	-	
19	52	2,2',5,5'	2.80	7.26	5.53	0.75	4.46	4.04	5.18	0.56	73
20	49	2,2',4,5'	2.95	5.68	1.96	-	4.31	3.60	1.64	-	43,38
21	47	2,2',4,4'	0.80	0.19	0.18	-	1.11	0.94	0.17	0.11	
	48	2,2',4,5	0.71	0.18	0.17	-	0.98	0.82	0.14	0.09	

# Fortsetzung Tabelle 2:

	75	2,4,4',6	0.07	-	-	-	0.08	0.11	-	-	
22	35	3,3',4	0.11	-	-	-	0.08	0.11	-	-	* 65,62
23	44	2,2',3,5'	2.40	5.44	2.46	-	3.50	3.20	2.03	-	* 104
24	37	3,4,4'	0.40	0.17	-	-	0.30	0.27	-	-	72,71
	59	2,3,3',6	0.39	0.64	-	-	0.29	0.34	-	-	
	42	2,2',3,4'	0.76	1.79	0.13	-	0.55	0.83	0.23	-	
25	41	2,2',3,4	1.72	3.15	0.83	-	2.24	1.86	0.64	0.14	
	64	2,3,4',6	1.53	3.35	0.71	-	1.80	1.64	0.45	-	* 68
26	96	2,2',3,6,6'	-	0.12	0.05	-	-	-	0.08	-	
27	40	2,2',3,3'	0.73	1.38	0.28	-	0.96	0.89	0.20	-	* 103,57
28	100	2,2',4,4',6	-	-	0.15	-	-	-	0.10	-	
	67	2,3',4,5	0.31	0.28	0.13	-	0.27	0.41	0.09	-	* 58
29	63	2,3,4',5	0.21	0.41	0.15	-	0.15	0.23	0.05	-	
30	74	2,4,4',5	1.39	3.57	1.35	-	0.89	2.17	0.78	-	94,61
31	70	2,3',4',5	2.47	6.46	3.85	0.06	1.20	3.89	3.21	0.09	76
32	66	2,3',4,4'	0.82	2.86	0.50	-	1.60	1.66	0.59	-	* 98,102
	95	2,2',3,5',6	2.27	4.96	6.00	3.70	0.55	2.87	6.02	3.04	93,80
33	88	2,2',3,4,6	-	0.08	-	-	-	-	-	-	
34	91	2,2',3,4',6	0.13	0.68	0.92	-	0.15	0.17	0.83	-	* 121
											55
35	60	2,3,4,4'	0.94	1.61	0.34	-	0.07	1.33	0.54	-	155
	56	2,3,3',4'	1.35	2.77	0.44	-	0.10	1.60	0.58	-	
36	92	2,2',3,5,5'	0.09	0.46	1.53	0.89	-	0.25	1.58	0.59	
37	84	2,2',3,3',6	0.19	1.24	2.08	0.40	0.14	0.72	1.95	0.25	
38	90	2,2',3,4',5	-	0.86	0.85	0.82	-	0.32	0.93	0.56	* 89
	101	2,2',4,5,5'	0.50	2.63	7.72	5.21	0.15	1.33	7.94	5.02	* 113
39	99	2,2',4,4',5	0.28	1.90	4.06	0.15	-	0.86	3.60	0.11	* 79
40	119	2,3',4,4',6	-	0.08	0.19	-	-	0.05	0.14	-	150
41	83	2,2',3,3',5	-	0.26	0.53	-	-	0.12	0.45	-	* 112
42	97	2,2',3',4,5	0.22	1.44	2.80	0.37	-	0.65	2.55	0.23	78,109
43	87	2,2',3,4,5'	0.34	1.50	4.22	1.13	-	0.77	3.78	0.77	* 152
	115	2,3,4,4',6	-	0.25	0.28	0.21	-	-	0.30	0.05	86
44	85	2,2',3,4,4'	0.17	1.16	1.85	-	-	0.53	1.66	0.05	* 125,145,81,117,116
45	136	2,2',3,3',6,6'	-	0.09	0.91	1.75	-	0.07	1.12	2.23	* 111
46	77	3,3',4,4'	0.39	0.66	-	-	-	0.45	-	-	* 148
	110	2,3,3',4',6	0.42	2.91	6.27	2.15	-	1.53	5.85	1.90	120
47	82	2,2',3,3',4	0.14	0.96	1.05	-	-	0.44	0.95	-	154
	151	2,2',3,5,5',6	-	-	1.22	2.89	-	-	1.17	3.67	
48	135	2,2',3,3',5,6'	-	0.20	1.61	3.18	-	0.08	1.62	2.56	144
49	107	2,3,3',4',5	-	0.21	0.94	-	-	0.07	0.72	-	* 124,147
50	123	2',3,4,4',5	0.55	0.56	0.85	-	-	-	0.81	-	108
	149	2,2',3,4',5',6	-	0.18	4.50	8.57	-	0.63	2.21	7.83	106

# Fortsetzung Tabelle 2:

	118	2,3',4,4',5	0.42	2.47	10.90	1.74	-	1.62	6.39	0.57	
51	134	2,2',3,3',5,6	-	0.09	0.52	0.86	-	-	0.49	0.62	* 140,139 143
52	114	2,3,4,4',5	-	0.17	-	-	-	-	-	-	142,133
	131	2,2',3,3',4,6	-	-	0.06	0.15	-	-	0.16	0.16	
	122	2,3,3',4,5	-	-	0.19	0.33	-	-	0.50	0.30	* 188,165
53	146	2,2',3,4',5,5'	-	0.08	0.80	2.07	-	-	0.83	1.49	* 161,184
54	132	2,2',3,3',4,6'	0.21	0.60	2.57	4.52	-	0.30	1.98	3.69	
	153	2,2',4,4',5,5'	0.55	1.15	4.17	11.43	-	0.68	4.26	10.80	
	105	2,3,3',4,4'	0.49	1.43	1.90	0.12	-	0.86	3.83	0.07	* 168,127
55	141	2,2',3,4,5,5'	-	0.19	0.98	3.31	-	-	1.04	2.56	
	179	2,2',3,3',5,6,6'	-	-	0.20	2.02	-	-	0.21	1.79	
56	130	2,2',3, 3',4, 5'	-	0.10	0.83	0.20	-	-	0.63	0.08	
57	176	2,2',3,3',4,6,6'	-	0.06	0.43	1.27	-	-	0.32	0.95	
	137	2,2',3,4,4',5	-	0.08	0.25	0.07	-	-	0.25	0.06	
58	160	2,3,3',4,5,6	-	-	-	0.23	-	-	-	0.05	163,164,186
	138	2,2',3,4,4',5'	0.42	0.96	3.61	8.20	0.19	0.54	3.20	6.13	
	158	2,3,3',4,4',6	-	0.16	0.98	1.35	-	-	0.77	1.55	
59	129	2,2',3,3',4,5	-	0.10	0.83	1.19	-	-	0.23	1.11	
	126	3,3',4,4',5	-	-	0.08	0.46	-	-	-	-	
	178	2,2',3,3',5,5',6	-	-	0.19	1.27	-	-	1.35	1.62	* 166
60	175	2,2',3,3',4,5',6	-	-	0.11	0.30	-	-	0.05	0.23	
61	187	2,2',3,4',5,5',6	-	0.09	0.30	3.55	-	-	0.32	3.97	182,159
62	183	2,2',3,4,4',5',6	-	0.05	0.21	2.56	-	-	0.17	1.76	
63	128	2,2',3,3',4,4'	-	0.72	3.04	1.64	-	-	2.07	1.06	* 162
64	167	2,3',4,4',5,5'	-	0.08	0.35	0.49	-	-	0.21	0.26	
65	185	2,2',3,4,5,5',6	-	-	-	0.79	-	-	-	1.34	
66	174	2,2',3,3',4,5,6'	-	0.21	0.37	3.92	-	-	0.34	3.85	181
67	177	2,2',3,3',4',5,6	-	0.12	0.21	2.36	-	-	0.21	2.21	
68	202	2,2',3,3',5,5',6,6'	-	-	-	0.14	-	-	-	0.50	
	171	2,2',3,3',4,4',6	-	0.11	0.50	1.90	-	0.05	0.50	2.16	
	156	2,3,3',4,4',5	-	0.23	1.43	1.27	-	0.09	1.62	0.88	
69	173	2,2',3,3',4,5,6	-	-	0.09	0.14	-	-	0.09	0.36	
	157	2,3,3',4,4',5	-	0.12	0.31	0.24	-	-	-	0.14	
	201	2,2',3,3',4,5',6,6'	-	-	0.60	1.18	-	-	0.68	0.99	* 204 192
70	172	2,2',3,3',4,5,5'	-	-	0.09	0.90	-	-	0.05	0.75	
71	197	2,2',3,3',4,4',6,6'	-	-	-	0.09	-	-	-	0.12	
72	180	2,2',3,4,4',5,5'	-	0.26	0.53	4.60	-	0.06	0.38	7.12	
73	193	2,3,3',4',5,5',6	-	-	-	0.69	-	-	-	0.66	
74	191	2,3,3',4,4',5',6	-	-	-	0.38	-	-	-	0.25	
75	200	2,2',3,3',4,5,6,6'	-	-	-	0.28	-	-	-	0.45	
76	169	3,3',4,4',5,5'	-	-	-	-	-	-	-	0.05	
77	170	2,2',3,3',4,4',5	-	0.34	0.65	2.36	-	0.11	0.31	3.91	
	190	2,3,3',4,4',5,6	-	-	0.05	0.94	-	-	0.08	0.79	

## Fortsetzung Tabelle 2:

78	198	2,2',3,3',4,5,5',6	-	-	-	0.07	-	-	-	0.09
79	199	2,2',3,3',4, 5,5',6'	-	-	-	1.03	-	-	-	1.31
80	203	2,2',3,4,4',5,5',6	-	-	-	0.91	-	-	-	0.99
	196	2,2',3,3',4,4',5',6	-	-	-	0.64	-	-	-	0.69
81	189	2,3,3',4,4',5,5'	-	-	-	0.40	-	-	-	0.11
82	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'	-	-	-	0.40	-	-	-	0.17
	195	2,2',3,3',4,4',5,6	-	-	-	0.41	-	-	-	0.68
83	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'	-	-	-	0.05	-	-	-	0.05
84	194	2,2',3,3',4,4',5,5'	-	-	-	1.47	-	-	-	1.30
85	205	2,3,3',4,4',5,5',6	-	-	-	0.08	-	-	-	0.15
86	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6	-	-	-	0.09	-	-	-	0.45
87	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	-	-	-	-	-	-	-	0.05
Sum (%)			100.5	102.2	108.2	109.2	100.2	98.7	97.6	103.3

**Tabelle 3: Chlorbiphenyle geordnet nach ihrem Anteil (Gewichtsprozent %) in mindestens einem der untersuchten PCB-Gemische . Angegeben sind die systematischen Nummern und die Stellungen der Chlorsubstituenten entsprechend den IUPAC-Nomenklaturregeln**

>5 %		1-5 %		0.5-1 %	
Nr.	Struktur	Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
1	2	4	2,2'	7	2,4
2	3	8	2,3'	9	2,5
3	4	15	4,4'	20	2,3,3'
6	2,4'	16	2,2',3	27	2,3',6
18	2,2',5	17	2,2',4	46	2,2',3,6'
22	2,3,4'	19	2,2',6	48	2,2',4,5
28	2,4,4'	25	2,3',4	59	2,3,3',6
31	2,4',5	28	2,3',5	77	3,3',4,4'
33	2',3,4	32	2,4',6	83	2,2',3,3',5
44	2,2',3,5'	40	2,2',3,3'	90	2,2',3,4',5
49	2,2',4,5'	41	2,2',3,4	91	2,2',3,4',6
52	2,2',5,5'	42	2,2',3,4'	107	2,3,3',4',5
70	2,3',4',5	45	2,2',3,6	123	2',3,4,4',5
95	2,2',3,5',6	47	2,2',4,4'	130	2,2',3,3',4,5'
101	2,2',4,5,5'	53	2,2',5,6'	134	2,2',3,3',5,6
110	2,3,3',4',6	56	2,3,3',4'	172	2,2',3,3',4,5,5'
118	2,3',4,4',5	60	2,3,4,4'	190	2,3,3',4,4',5,6
138	2,2',3,4,4',5'	64	2,3,4',6	193	2,3,3',4',5,5',6
149	2,2',3,4',5',6	66	2,3',4,4'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
153	2,2',4,4',5,5'	74	2,4,4',5	196	2,2',3,3',4,4',5',6
180	2,2',3,4,4',5,5'	82	2,2',3,3',4	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
		84	2,2',3,3',6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
		85	2,2',3,4,4'		
		87	2,2',3,4,5'		
		92	2,2',3,5,5'		
		97	2,2',3',4,5		
		99	2,2',4,4',5		
		105	2,3,3',4,4'		
		128	2,2',3,3',4,4'		
		129	2,2',3,3',4,5		
		132	2,2',3,3',4,6'		
		135	2,2',3,3',5,6'		
		136	2,2',3,3',6,6'		
		141	2,2',3,4,5,5'		
		146	2,2',3,4',5,5'		
		151	2,2',3,5,5',6		
		156	2,3,3',4,4',5		
		158	2,3,3',4,4',6		
		170	2,2',3,3',4,4',5		
		171	2,2',3,3',4,4',6		
		174	2,2',3,3',4,5,6'		
		176	2,2',3,3',4,6,6'		
		177	2,2',3,3',4',5,6		
		178	2,2',3,3',5,5',6		
		179	2,2',3,3',5,6,6'		
		183	2,2',3,4,4',6,6		
		185	2,2',3,4,6,5',6		
		187	2,2',3,4',6,5',6		
		194	2,2',3,3',4,4',5,5'		
		199	2,2',3,3',4',5,5',6		
		201	2,2',3,3',4,5',6,6'		

# Fortsetzung Tabelle 3:

0.05-0.5 %

Nr. Struktur

5 2,3  
10 2,6  
24 2,3,6  
29 2,4,5  
34 2',3,5  
35 3,3',4  
37 3,4,4'  
51 2,2',4,6'  
63 2,3,4',5  
67 2,3',4,5  
69 2,3',4,6  
75 2,4,4',6  
88 2,2',3,4,6  
96 2,2',3,6,6'  
100 2,2',4,4',6  
114 2,3,4,4',5  
115 2,3,4,4',6  
119 2,3',4,4',6  
122 2',3,3',4,5  
126 3,3',4,4',5  
131 2,2',3,3',4,6'  
137 2,2',3,4,4',5  
157 2,3,3',4,4',5'  
160 2,3,3',4,5,6  
167 2,3',4,4',5,5'  
169 3,3',4,4',5,5'  
173 2,2',3,3',4,5,6  
175 2,2',3,3',4,5',6  
189 2,3,3',4,4',5,5'  
191 2,3,3',4,4',5',6  
197 2,2',3,3',4,4',6,6'  
198 2,2',3,3',4,5,5',6  
200 2,2',3,3',4,5,6,6'  
205 2,3,3',4,4',5,5',6  
206 2,2',3,3',4,4',5,5',6  
207 2,2',3,3',4,4',5,6,6'  
208 2,2',3,3',4,5,5',6,6'  
209 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'

<0.05 %

Nr. Struktur

11 3,3'  
12 3,4  
13 3,4'  
14 3,5  
21 2,3,4  
23 2,3,5  
30 2,4,6  
36 3,3',5  
38 3,4,5  
39 3,4',5  
43 2,2',3,5  
50 2,2',4,6  
54 2,2',6,6'  
55 2,3,3',4  
57 2,3,3',5  
58 2,3,3',5'  
61 2,3,4,5  
62 2,3,4,6  
65 2,3,5,6  
68 2,3',4,5'  
71 2,3',4',6  
72 2,3',5,5'  
73 2,3',5',6  
76 2',3,4,5  
78 3,3',4,5  
79 3,3',4,5'  
80 3,3',5,5'  
81 3,4,4',5  
88 2,2',3,4,5  
89 2,2',3,4,6'  
93 2,2',3,5,6  
94 2,2',3,5,6'  
98 2,2',3',4,6  
102 2,2',4,5,6'  
103 2,2',4,5',6  
104 2,2',4,6,6'  
106 2,3,3',4,5  
108 2,3,3',4,5'  
109 2,3,3',4,6  
111 2,3,3',5,5'  
112 2,3,3',5,6  
113 2,3,3',5',6  
116 2,3,4,5,6  
117 2,3,4',5,6  
120 2,3',4,5,5'  
121 2,3',4,5',6  
124 2',3,4,5,5'  
125 2',3,4,5,6'  
127 3,3',4,5,5'  
133 2,2',3,3',5,5'  
139 2,2',3,4,4',6  
140 2,2',3,4,4',6'  
142 2,2',3,4,5,6

<0.05 %

Nr. Struktur

143 2,2',3,4,5,6'  
144 2,2',3,4,5',6  
145 2,2',3,4,6,6'  
147 2,2',3,4',5,6  
148 2,2',3,4',5,6'  
150 2,2',3,4',6,6'  
152 2,2',3,5,6,6'  
154 2,2',4,4',5,6'  
155 2,2',4,4',6,6'  
159 2,3,3',4,5,5'  
161 2,3,3',4,5',6  
162 2,3,3',4',5,5'  
163 2,3,3',4',5,6  
164 2,3,3',4',5',6  
165 2,3,3',5,5',6  
166 2,3,4,4',5,6  
168 2,3',4,4',5',6  
181 2,2',3,4,4',5,6  
182 2,2',3,4,4',5,6'  
184 2,2',3,4,4',6,6'  
186 2,2',3,4,5,6,6'  
188 2,2',3,4',5,6,6'  
192 2,3,3',4,5,5',6  
204 2,2',3,4,4',5,6,6

**Tabelle 4: Chlorbiphenyle die bei der Trennung auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule als Einzelpeaks eluierten. Angegeben sind ihre systematischen-Nummern und die Zahl der Chloratome (nCl)**

nCl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CB Nr.	1	6	19	40	83	128	172	194	206	209
	2		25	44	84	130	174	197	207	
	3		26	46	85	134	175	198		
			29	49	88	135	177	199		
			34	52	91	136	180	200		
			35	63	92	146	183	205		
				69	96	167	185			
				70	97	169	187			
				74	99		189			
				45	107		191			
					119		193			

**Tabelle 6: Chlorbiphenyle die bei der Trennung auf einer mit OV-210 belegten Kapillarsäule als Einzelpeaks eluierten**

nCl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CB Nr.	1	5	19	41	82	129	170	195	208	209
	3	6	32	59	84	130	172	197		
		7	35	60	85	131	174	198		
		8		63	87	132	180	199		
		9		64	90	134	189	200		
		10		66	91	135	191	201		
				70	92	137		203		
				45	96	141		205		
					97	149				
					100	151				
					110	153				
					118	156				
					119	167				
					122					
					126					



**Tabelle 5a: Relative Retentionszeiten (RRT) der in den PC B-Gemischen nachgewiesenen Chlorbiphenylen für die mit SE-54 und OV-210 belegten Kapillarsäulen; geordnet nach zunehmender RRT auf SE-54 (interner Standard = Octachlornaphthalin)**

CB Nr.	RRT SE54	RRT OV210	CB Nr.	RRT SE54	RRT OV210	CB Nr.	RRT SE54	RRT OV210
1	0.1544	0.1786	96	0.5057	0.4436	130	0.7284	0.6628
2	0.1937	0.2267	40	0.5102	0.4497	176	0.7305	0.6714
3	0.1975	0.2312	100	0.5212	0.4201	137	0.7329	0.6473
10	0.2243	0.2215	67	0.5214	0.4460	160	0.7396	0.6543
4	0.2245	0.2283	63	0.5290	0.4518	138	0.7403	0.6733
7	0.2566	0.2488	74	0.5341	0.4576	158	0.7429	0.6738
9	0.2570	0.2510	70	0.5407	0.4741	129	0.7501	0.6869
6	0.2709	0.2705	66	0.5447	0.4764	126	0.7512	0.7286
8	0.2783	0.2758	95	0.5464	0.4580	178	0.7537	0.6576
5	0.2785	0.2736	88	0.5486	0.4458	175	0.7611	0.6804
19	0.3045	0.2817	91	0.5549	0.4618	187	0.7654	0.6739
18	0.3378	0.3063	60	0.5676	0.5007	183	0.7720	0.6809
15	0.3387	0.3383	56	0.5676	0.4932	128	0.7761	0.7323
17	0.3398	0.3065	92	0.5742	0.4846	167	0.7814	0.7346
24	0.3508	0.3084	84	0.5744	0.5104	185	0.7848	0.6956
27	0.3521	0.3839	99	0.5814	0.4944	174	0.7965	0.7219
16	0.3625	0.3313	101	0.5816	0.4914	177	0.8031	0.7314
32	0.3636	0.3269	90	0.5880	0.4872	202	0.8089	0.6966
34	0.3782	0.3379	119	0.5968	0.5075	171	0.8089	0.7401
29	0.3820	0.3316	83	0.6029	0.5237	156	0.8105	0.7778
26	0.3911	0.3518	97	0.6100	0.5288	173	0.8152	0.7420
25	0.3937	0.3516	115	0.6171	0.5218	157	0.8184	0.7931
31	0.4024	0.3576	87	0.6175	0.5375	201	0.8197	0.7123
28	0.4031	0.3589	85	0.6224	0.5427	172	0.8278	0.7744
33	0.4163	0.3739	136	0.6257	0.5235	197	0.8293	0.8214
20	0.4170	0.3758	77	0.6295	0.5936	180	0.8362	0.7875
53	0.4187	0.3584	110	0.6314	0.5582	193	0.8397	0.7925
51	0.4242	0.3596	82	0.6453	0.5787	191	0.8447	0.7993
22	0.4267	0.3849	151	0.6499	0.5459	200	0.8494	0.7585
45	0.4334	0.3692	135	0.6563	0.5508	169	0.8625	0.8714
46	0.4450	0.3853	107	0.6628	0.5954	170	0.8740	0.8487
69	0.4510	0.3755	123	0.6658	0.5942	190	0.8740	0.8424
52	0.4557	0.3880	149	0.6672	0.5714	198	0.8845	0.8171
49	0.4610	0.3884	118	0.6693	0.6034	199	0.8875	0.8308
47	0.4639	0.3901	134	0.6796	0.5879	196	0.8938	0.8413
75	0.4643	0.3850	114	0.6828	0.6081	203	0.8938	0.8370
48	0.4651	0.3905	131	0.6853	0.5658	189	0.9142	0.9442
35	0.4738	0.4379	122	0.6871	0.5903	208	0.9320	0.8519
44	0.4832	0.4176	146	0.6955	0.6086	195	0.9321	0.9010
37	0.4858	0.4496	132	0.7035	0.6243	207	0.9423	0.8702
59	0.4860	0.4154	153	0.7036	0.6191	194	0.9620	0.9651
42	0.4870	0.4181	105	0.7049	0.6560	205	0.9678	0.9721
41	0.4990	0.4341	141	0.7203	0.6428	206	1.0103	0.9642
64	0.4999	0.4255	179	0.7205	0.6087	209	1.0496	1.0133

**Tabelle 5b: Relative Retentionszeiten (RRT) der in den PCB-Gemischen nachgewiesenen Chlorbiphenylen für die mit SE-54 und OV-210 belegten Kapillarsäulen; geordnet nach zunehmender RRT auf OV-210 (interner Standard = Octachlornaphthalin)**

CB Nr.	RRT SE54	RRT OV210	CB Nr.	RRT SE54	RRT OV210	CB Nr.	RRT SE54	RRT OV210
1	0.1544	0.1786	96	0.5057	0.4436	160	0.7396	0.6543
10	0.2243	0.2215	88	0.5486	0.4458	105	0.7049	0.6560
2	0.1937	0.2267	67	0.5214	0.4460	178	0.7537	0.6576
4	0.2245	0.2283	37	0.4858	0.4496	130	0.7284	0.6628
3	0.1975	0.2312	40	0.5102	0.4497	176	0.7305	0.6714
7	0.2566	0.2488	63	0.5290	0.4518	138	0.7403	0.6733
9	0.2570	0.2510	74	0.5341	0.4576	158	0.7429	0.6738
6	0.2709	0.2705	95	0.5464	0.4580	187	0.7654	0.6739
5	0.2785	0.2736	91	0.5549	0.4618	175	0.7611	0.6804
8	0.2783	0.2758	70	0.5407	0.4741	183	0.7720	0.6809
19	0.3045	0.2817	66	0.5447	0.4764	129	0.7501	0.6869
18	0.3378	0.3063	92	0.5742	0.4846	185	0.7848	0.6956
17	0.3398	0.3065	90	0.5880	0.4872	202	0.8089	0.6966
24	0.3508	0.3084	101	0.5816	0.4914	201	0.8197	0.7123
32	0.3636	0.3269	56	0.5676	0.4932	174	0.7965	0.7219
16	0.3625	0.3313	99	0.5814	0.4944	126	0.7512	0.7286
29	0.3820	0.3316	60	0.5676	0.5007	177	0.8031	0.7314
34	0.3782	0.3379	119	0.5968	0.5075	128	0.7761	0.7323
15	0.3387	0.3383	84	0.5744	0.5104	167	0.7814	0.7346
25	0.3937	0.3516	115	0.6171	0.5218	171	0.8089	0.7401
26	0.3911	0.3518	136	0.6257	0.5235	173	0.8152	0.7420
31	0.4024	0.3576	83	0.6029	0.5237	200	0.8494	0.7585
53	0.4187	0.3584	97	0.6100	0.5288	172	0.8278	0.7744
28	0.4031	0.3589	87	0.6175	0.5375	156	0.8105	0.7778
51	0.4242	0.3596	85	0.6224	0.5427	180	0.8362	0.7875
45	0.4334	0.3692	151	0.6499	0.5459	193	0.8397	0.7925
69	0.4510	0.3755	135	0.6563	0.5508	157	0.8184	0.7931
20	0.4170	0.3758	110	0.6314	0.5582	191	0.8447	0.7993
27	0.3521	0.3839	131	0.6853	0.5658	198	0.8845	0.8171
22	0.4267	0.3849	149	0.6672	0.5714	197	0.8293	0.8214
75	0.4643	0.3850	82	0.6453	0.5787	199	0.8875	0.8308
46	0.4450	0.3853	134	0.6796	0.5879	203	0.8938	0.8370
52	0.4557	0.3880	122	0.6871	0.5903	196	0.8938	0.8413
49	0.4610	0.3884	77	0.6295	0.5936	190	0.8740	0.8424
47	0.4639	0.3901	123	0.6658	0.5942	170	0.8740	0.8487
48	0.4651	0.3905	107	0.6628	0.5954	208	0.9320	0.8519
36	0.4375	0.3942	118	0.6693	0.6034	207	0.9423	0.8702
59	0.4860	0.4154	114	0.6828	0.6081	169	0.8625	0.8714
44	0.4832	0.4176	146	0.6955	0.6086	195	0.9321	0.9010
42	0.4870	0.4181	179	0.7205	0.6087	189	0.9142	0.9442
100	0.5212	0.4201	153	0.7036	0.6191	206	1.0103	0.9642
64	0.4999	0.4255	132	0.7035	0.6243	194	0.9620	0.9651
41	0.4990	0.4341	141	0.7203	0.6428	205	0.9678	0.9721
35	0.4738	0.4379	137	0.7329	0.6473	209	1.0496	1.0133

**Tabelle 7: Konzentrationen von Chlorbiphenylen in den Wasserproben des Nordatlantiks (in  $\text{pg dm}^{-3}$ ). Die Kongeneren sind nach der Elution auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule geordnet (vergl. Abb.19)**

CB Nr.	1 NA-1	2 NA-2	3 NA-3	4 NA-4	5 NA-5	6 NA-6	7 NA-7
8	0.06	0.70	0.12	0.08	0.09	0.37	0.38
18	0.20	1.60	0.30	0.21	0.19	0.60	0.70
26	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.08
31	0.10	0.70	0.20	0.10	0.17	0.65	0.73
28	0.08	0.60	0.10	0.10	0.13	0.54	0.79
22	0.08	0.75	0.16	0.09	0.12	0.50	0.57
52	0.09	0.90	0.20	0.09	0.17	0.92	0.60
49	0.05	0.50	0.05	0.05	0.05	0.34	0.50
44	0.05	0.70	0.10	0.05	0.07	0.43	0.55
70	<0.05	0.61	0.24	<0.05	0.09	0.40	0.32
101	0.07	1.70	0.50	0.07	0.16	0.52	0.46
110	<0.05	1.13	0.24	0.05	0.08	0.28	0.30
149	0.17	1.60	0.50	0.15	0.18	0.70	0.20
118	0.08	0.60	0.20	0.08	0.08	0.30	0.17
153	0.13	2.70	0.80	0.14	0.15	0.51	0.34
138	0.24	4.50	1.20	0.21	0.26	0.81	0.55
187	<0.05	0.90	0.30	<0.05	<0.05	0.29	0.16
183	<0.05	0.50	0.15	<0.05	<0.05	0.32	0.13
128	<0.05	0.60	0.20	<0.05	<0.05	0.40	0.05
180	0.10	1.70	0.50	0.11	0.13	0.56	0.30
170	0.06	0.80	0.30	0.06	0.07	0.35	0.27
199	<0.05	0.20	0.05	<0.05	<0.05	0.10	0.05
194	<0.05	0.20	0.06	<0.05	<0.05	0.11	0.05
<b>Summe</b>	<b>1.56</b>	<b>24.19</b>	<b>6.47</b>	<b>1.64</b>	<b>2.19</b>	<b>10.00</b>	<b>8.25</b>
<b>Datum</b>	<b>20.05.86</b>	<b>23.05.86</b>	<b>30.05.86</b>	<b>02.06.86</b>	<b>06.06.86</b>	<b>08.06.86</b>	<b>11.06.87</b>
<b>Tiefe</b>	<b>3500 m</b>	<b>250 m</b>	<b>750 m</b>	<b>4000 m</b>	<b>4000 m</b>	<b>250 m</b>	<b>10 m</b>

**Tabelle 8: Konzentrationen von Chlorbiphenylen in den Wasserproben aus dem Kanarenstromgebiet (in  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ). Die Kongeneren sind nach der Elution auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule geordnet**

CB Nr.	K-1	K-2	K-3	K-4
8	<0.05	0.49	0.07	<0.05
18	<0.05	0.63	0.10	<0.05
26	<0.05	0.10	<0.05	<0.05
31	<0.05	0.64	0.18	<0.05
28	<0.05	0.76	0.22	<0.05
22	<0.05	0.31	<0.05	<0.05
52	<0.05	0.55	0.18	<0.05
49	<0.05	0.38	0.09	<0.05
44	<0.05	0.50	0.15	<0.05
70	<0.05	0.55	0.15	<0.05
101	<0.05	0.60	0.24	<0.05
110	<0.05	0.55	0.22	<0.05
149	<0.05	0.55	0.17	<0.05
118	<0.05	0.30	0.16	<0.05
153	<0.05	0.71	0.15	<0.05
138	<0.05	1.75	0.43	<0.05
187	<0.05	0.37	0.07	<0.05
183	<0.05	0.25	<0.05	<0.05
128	<0.05	0.20	0.05	<0.05
180	<0.05	0.89	0.18	<0.05
170	<0.05	0.60	0.10	<0.05
199	<0.05	0.16	<0.05	<0.05
194	<0.05	0.34	<0.05	<0.05
Summe	<1.00	12.79	3.06	<1.00
Station	301	313	318	324
Tiefe	4000 m	250 m	250 m	2500 m

**Tabelle 9: Konzentrationen von Chlorbiphenylen in den Wasserproben aus der Nordsee (in  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ), F.S.Poseidon-Reise Nr.143. Die Kongeneren sind nach der Elution auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule geordnet**

CB Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
8	0.3	0.5	0.5	0.7	0.7	0.9	3.7	1.9	2.5
18	0.5	0.7	0.4	0.9	0.7	2.0	3.9	2.5	3.3
26	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.4	0.5	0.3	0.8
31	0.8	2.2	0.7	2.6	2.0	2.6	3.4	3.1	4.4
28	1.2	2.0	1.0	2.8	2.1	2.7	3.6	3.4	4.8
22	0.4	0.5	0.4	0.8	0.8	1.3	2.2	1.2	2.3
52	1.0	2.6	1.0	3.5	2.7	9.7	2.8	2.6	5.3
49	0.9	1.6	0.6	1.4	1.3	5.2	1.6	1.7	3.6
44	1.0	2.0	0.6	0.6	0.4	7.7	3.4	3.2	5.9
70	0.9	3.0	1.2	4.8	3.9	10.3	2.8	5.6	5.8
101	1.0	4.4	1.7	6.7	6.0	20.6	3.3	6.1	7.2
110	0.9	4.0	1.7	5.9	4.8	22.1	3.3	6.9	6.4
149	0.5	2.5	1.0	2.8	2.1	6.9	2.6	4.9	6.1
118	0.4	2.3	0.9	4.2	3.4	13.0	1.6	4.0	3.9
153	0.7	5.0	2.0	4.6	3.5	8.3	3.5	8.3	8.3
138	1.2	6.9	2.9	8.2	8.1	20.6	7.0	13.5	17.9
187	0.2	1.0	0.4	1.4	1.2	2.3	1.4	3.8	5.2
183	0.2	1.2	0.4	1.2	0.9	1.8	1.3	2.9	6.1
128	0.2	0.9	0.4	0.4	0.5	3.9	0.9	2.2	4.3
180	0.8	3.9	1.4	3.0	2.8	7.9	3.8	8.9	14.0
170	0.3	2.0	0.7	1.7	1.5	4.3	2.5	5.0	9.9
199	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.7	0.2	0.6	0.6
194	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.7	0.8	0.3	0.6
<b>Summe</b>	<b>13.5</b>	<b>50.0</b>	<b>20.3</b>	<b>58.9</b>	<b>49.8</b>	<b>155.9</b>	<b>60.3</b>	<b>92.8</b>	<b>129.0</b>

**Tabelle 10: Hydrochemische Parameter und Positionsangaben der  
F.S.Poseidon-Reise-Nr.143 (Nordsee). Nitrat,  
Phosphat, Silikat in mol dm<sup>-3</sup>, Temperatur in °C**

Position		Salzg.	Temp.	Nitrat	Phosphat	Silikat
50.16 N	2.10 W	35.251	9.90	7.2	0.71	5.7
50.16	1.40	35.265	9.61	7.3	0.62	6.2
50.17	1.09	35.204	9.20	9.2	0.71	6.8
50.18	0.38	35.262	9.59	9	0.71	5.2
50.19	0.07	35.267	9.41	8.8	0.65	4.9
50.23	0.23 E	35.274	9.33	7.4	0.49	6.6
50.29	0.53	35.241	9.34	8.5	0.63	6.4
50.41	1.18	35.139	9.20	10	0.66	6.6
50.49	1.31	34.805	9.12	12.6	0.82	8.2
51.11	1.56	34.682	8.41	13.4	0.9	9
51.27	2.14	35.037	8.68	7.2	0.77	6.8
51.43	2.32	34.777	8.40	7.3	0.78	9.1
51.58	2.52	34.881	8.28	10.4	0.73	7
52.18	2.55	34.967	8.26	9.7	0.67	8.2
52.38	2.55	35.134	8.26	7.7	0.6	6.9
52.59	2.55	35.173	8.29	6.4	0.63	6.9
53.19	2.55	34.576	7.33	11.7	1.78	9.8
53.39	2.55	34.522	6.49	6.6	0.63	4.5
53.56	2.39	34.654	6.92	5.8	0.53	5.3
54.12	2.20	34.735	6.87	4.1	0.47	6.2
54.31	2.04	34.713	6.45	4.9	0.47	5.3
54.48	1.47	34.811	6.74	4.4	0.4	4.7
55.06	1.27	34.793	6.89	5.4	0.37	4.8
55.23	1.09	34.931	7.22	4.6	0.36	4.7
55.40	0.51	34.940	7.43	4.1	0.35	5
55.57	0.33	34.927	7.76	5.3	0.45	4.8
56.14	0.14	34.758	7.51	7.3	0.48	4.6
56.31	0.04	34.820	7.68	7.3	0.55	5
56.48	0.23	34.888	7.46	7.2	0.56	4.9
57.04	0.42	34.975	7.75	7.6	0.5	5
57.22	1.00	34.829	7.46	7.5	0.62	4
57.39	1.19	34.607	6.97	8.1	0.58	5.7
57.55	1.43	34.686	7.01	9.4	0.61	5.9
58.10	2.09	34.674	7.37	7.6	0.61	5.8
58.26	2.34	34.671	7.34	8.1	0.53	5.9
58.38	2.57	34.674	7.37	8.4	0.59	6
58.27	2.25	34.675	7.35	7.4	0.57	5.5
58.15	1.51	34.903	7.94	7.1	0.53	5.7
58.04	1.19	34.935	8.83	6.8	0.57	5.2
57.52	0.47	34.934	8.81	6.8	0.54	5.1
57.37	0.26	34.904	7.91	7.2	0.48	5.2
57.21	0.00	34.917	7.68	7.9	0.57	5.1
57.02	0.12	35.069	7.76	11	0.61	5.2
56.42	0.11	35.107	7.75	8.8	0.59	5.3
56.22	0.10	34.858	7.63	6.7	0.52	5.2
56.11	1.03	34.864	7.72	5.7	4.7	4.4
56.14	1.41	34.908	7.76	5.7	0.48	4.6

**Fortsetzung Tabelle 10:**

56.16	2.25	34.964	7.49	6	0.51	5
56.02	3.08	34.966	7.14	5.9	0.55	4.8
55.51	3.36	34.850	6.64	6.5	0.56	3.9
55.28	4.06	34.780	6.25	4.2	0.4	2.4
55.17	4.36	34.541	6.20	1.2	0.23	1.5
55.07	5.03	34.524	6.45	4.1	0.44	4.4
54.57	5.32	34.471	6.75	4.2	0.63	5.9
54.47	5.58	34.325	6.38	9.5	0.66	5.8
54.36	6.30	34.603	6.94	10.2	0.91	7.4
54.27	6.57	34.438	6.79	11.7	0.69	7
54.16	7.27	32.941	6.36	22	1.16	11
54.04	8.06	32.333	5.97	23	1.57	13.6

**Tabelle 11: Konzentrationen von Chlorbiphenylen in den Wasserproben aus der Nordsee (in pg dm<sup>-3</sup>), F.S.P. Seidon-Reise Nr.149. Die Kongeneren sind nach der Elution auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule geordnet**

CB Nr.	1	2	3	4	5	6
8	1.1	1.2	1.1	1.9	3.4	4.5
18	2.9	3.7	3.3	5.5	10.1	23.2
26	0.6	0.5	0.3	0.4	1.9	3.2
31	1.7	2.1	1.9	6.9	20.8	33.0
28	2.5	2.8	2.3	8.1	23.5	39.4
22	0.7	1.5	1.9	2.3	7.8	16.9
52	2.6	2.2	1.8	3.5	12.3	28.0
49	1.8	1.8	1.5	3.6	7.0	14.0
44	2.4	1.8	2.0	4.7	13.1	25.0
70	1.2	1.3	0.9	3.7	12.8	24.4
101	1.4	1.2	3.0	4.5	15.2	29.8
110	1.5	2.0	2.0	4.7	13.3	30.2
149	1.4	0.9	3.1	4.8	13.1	28.6
118	0.5	1.3	1.5	2.1	5.7	11.6
153	0.6	0.9	1.1	2.4	6.5	17.1
138	2.1	0.9	3.4	5.6	13.4	29.1
187	0.4	0.3	1.5	1.2	2.4	7.1
183	0.4	0.4	1.6	0.8	1.9	4.9
128	0.3	0.2	1.1	0.7	1.5	3.9
180	1.0	0.9	2.4	2.9	8.8	22.6
170	0.5	0.4	0.9	1.3	3.1	8.3
199	0.0	0.0	0.1	0.3	0.3	1.4
194	0.2	0.1	0.3	0.2	0.7	2.0
Summe	27.9	28.4	39.3	72.2	198.7	408.0

**Tabelle 12: Hydrochemische Parameter und Positionsangaben der  
F.S.Poseidon-Reise-Nr.149 (Nordsee). Nitrat,  
Phosphat, Silikat in mol dm<sup>-3</sup>, Temperatur in °C**

Position		Salzgeh.	Temp.	Nitrat	Phosphat	Silikat
48.33 N	11.15 W	35.5369	15.98	0.00	0.00	0.00
48.38	10.00	35.5253	16.10	0.00	0.00	0.00
48.44	8.38	35.5014	16.20	0.00	0.00	0.00
48.59	6.55	35.4604	16.40	0.00	0.00	0.00
49.10	5.45	35.4937	16.61	0.00	0.00	0.00
49.23	4.55	35.2576	16.19	0.00	0.00	0.00
50.00	2.00	35.0191	15.77	0.00	0.04	0.21
50.00	0.15	34.9433	15.84	0.94	0.04	0.52
50.28	1.00 E	34.7068	16.31	1.16	0.04	1.96
50.44	1.22	34.6091	16.50	1.39	0.05	1.14
52.10	3.10	34.7793	16.92	0.00	0.00	0.00
52.31	3.40	34.3702	17.25	1.89	0.00	0.62
53.11	4.31	33.5389	17.46	0.00	0.00	0.00
53.28	5.01	32.5694	17.51	1.65	0.10	0.00
53.43	6.52	32.5745	17.13	5.05	0.54	0.45
53.50	7.00	31.5767	17.61	13.68	1.08	1.85
53.52	7.07	31.8686	17.40	8.50	0.80	0.81
53.54	7.20	31.7368	17.35	12.54	0.76	1.24
53.55	7.40	31.0168	17.66	27.90	1.98	2.75
54.00	8.05	31.1196	17.78	28.00	2.00	2.70



**Tabelle 13: Konzentrationen von Chlorbiphenylen in den Wasserproben aus dem Skagerrak und der Kieler Bucht (in  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ), F.S.Poseidon-Reise Nr.125. Die Kongen~~meren~~eren sind nach der Elution auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule geordnet**

CB Nr.	Sk-1	Sk-2	Sk-3	Kieler-B.
18	0.2	0.2	0.4	9.3
31	0.7	0.9	1.3	29.6
28	0.8	0.9	0.5	19.4
52	0.8	1.0	1.2	43.6
49	0.7	0.5	0.4	21.8
44	0.6	0.7	0.3	32.2
149	0.4	0.4	0.4	10.5
118	0.4	0.3	0.4	8.2
153	1.6	1.3	1.3	27.9
138	2.4	2.3	2.3	42.3
187	0.7	0.6	0.5	14.5
180	1.4	1.6	1.1	29.6
170	0.8	1.1	0.7	18.8
199	0.2	0.4	0.2	7.5
Summe	11.7	12.2	10.8	315.2
Tiefe	250 m	250 m	250 m	15 m

**Tabelle 14: Konzentrationen von Chlorbiphenylen im partikulären Material aus der Nordsee (in pg dm<sup>-3</sup>), F.S.Poseidon-Reise Nr.149. Die Kongeneren sind nach der Elution auf einer mit SE-54 belegten Kapillarsäule geordnet**

**Poseidon 149**

CB Nr.	Filter-3 P-3	Filter-4 P-4	Filter-5 P-5	Filter-6 P-6
8	0.1	0.2	0.4	0.7
18	0.2	0.7	1.6	1.0
26	0.0	0.0	0.1	0.1
31	0.5	0.4	1.9	0.7
28	0.4	0.4	2.1	1.3
22	0.1	0.1	0.5	0.3
52	0.3	0.6	2.2	4.7
49	0.2	0.3	2.0	2.5
44	0.3	0.4	1.9	4.6
70	0.3	0.5	2.3	7.0
101	0.4	0.7	3.3	19.6
110	0.3	0.9	3.2	25.2
149	0.4	1.1	3.7	24.2
118	0.1	0.4	1.3	7.8
153	0.3	0.6	2.3	9.8
138	0.6	1.1	3.9	22.4
187	0.1	0.2	0.9	2.8
183	0.1	0.1	0.5	2.0
128	0.1	0.2	0.5	1.9
180	0.3	0.4	2.3	10.8
170	0.2	0.2	0.8	4.7
199	0.0	0.0	0.1	0.7
194	0.0	0.0	0.1	0.7
<b>Summe</b>	<b>5.4</b>	<b>9.8</b>	<b>37.8</b>	<b>155.3</b>

**Tabelle 15: Konzentrationen von Chlorbiphenylen (in  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) in drei Wasserproben aus dem Nordatlantik (Wassertiefen: (1=250m, 2=750m, 3=4000m). Jede Meerwasserprobe wurde zweimal extrahiert (erste XAD-2-Säule=A, zweite XAD-2-Säule=B)**

CB Nr.	1-A	1-B	2-A	2-B	3-A	3-B
18	1.6	0.1	0.3	<0.05	0.2	<0.05
31	0.7	0.1	0.2	<0.05	0.2	<0.05
28	0.6	0.1	0.1	<0.05	0.1	<0.05
52	0.9	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
49	0.5	<0.05	0.1	<0.05	0.1	<0.05
44	0.5	<0.05	0.1	<0.05	0.1	<0.05
101	1.7	0.1	0.5	<0.05	0.2	0.1
118	0.6	<0.05	0.2	<0.05	0.1	<0.05
153	2.7	0.1	0.8	0.1	0.2	0.1
138	4.5	0.2	1.2	0.1	0.3	0.1
180	1.7	0.2	0.5	0.1	0.1	<0.05
170	0.8	0.1	0.3	<0.05	0.1	<0.05
199	0.2	<0.05	0.1	<0.05	<0.05	<0.05
Summe	17.0	1.0	4.5	0.3	1.7	0.3

**Tabelle 17: Verwendete Fraktionen bei der HPLC-Trennung.  
Lösungsmittel und Zusammensetzung des  
Standardgemisches wie in Tabelle 16.**

Fraktion	Standard	Proben
1: 0.5-2.0 ml	Kohlenwasserstoffe und Alkene	Kohlenwasserstoffe und Alkene
2: 2.0-4.5 ml	Chlorbiphenyle	Chlorbiphenyle und Alkylbenzole
3: 4.5-11.0 ml	Polycyclische Aromaten und Toxaphen	Polycl. Aromaten und Toxaphen
4: 11.0-15.0 ml	Pestizide, Toxaphen	Pestizide, Toxaphen
5: 15.0-20.0 ml	-	Polare Verbindungen

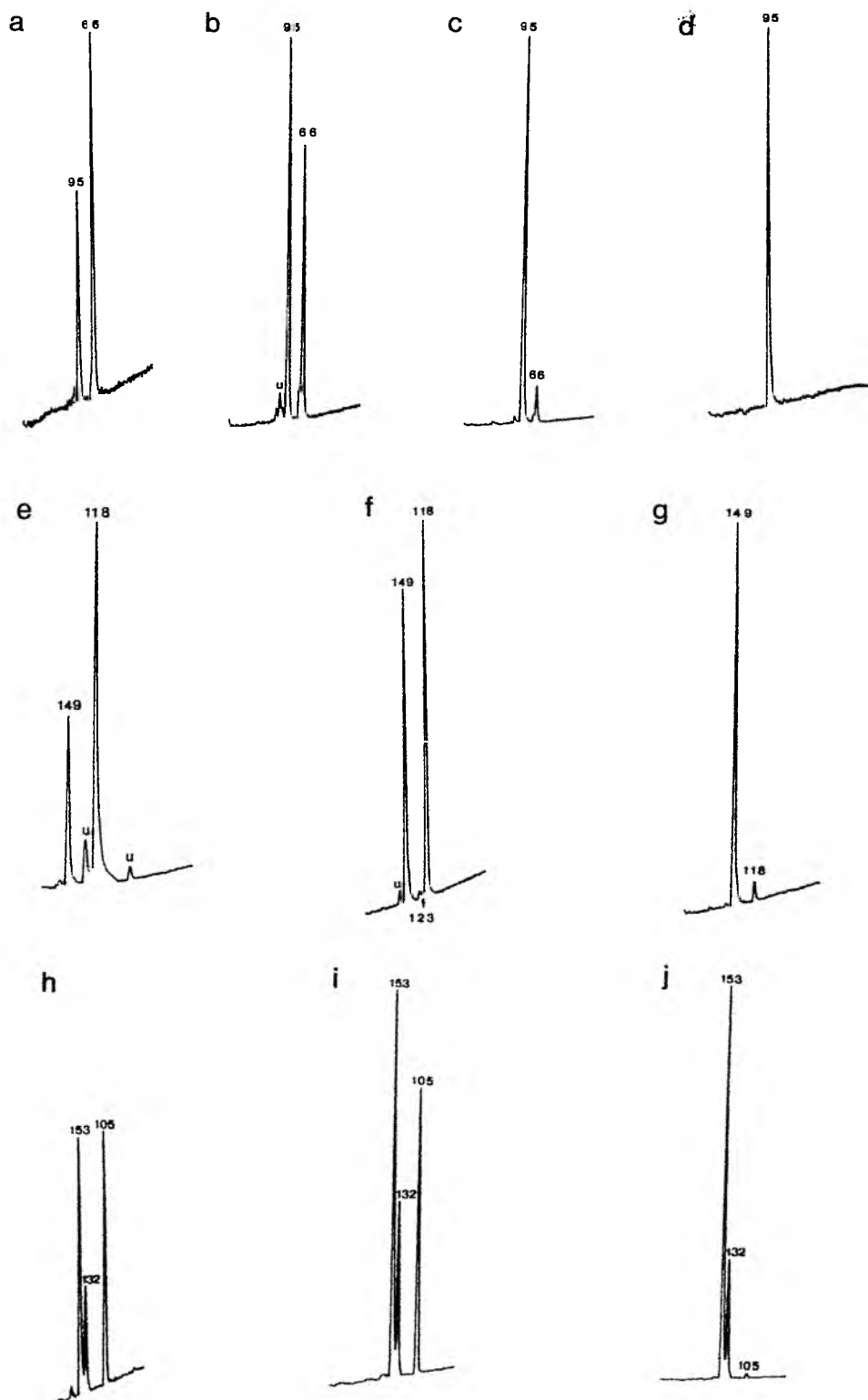
**Tabelle 16: HPLC-Elutionsvolumen der Verbindungen des Standardgemisches.**

**Verwendete Lösungsmittel: n-Pentan (0-11.0 ml), 20% Dichlormethan in Pentan (11.0-15.0 ml) und 100% Dichlormethan (15.0-18.0 ml).**

<b>Verbindung</b>	<b>Elutionsvolumen (ml)</b>
Alkane C <sub>10</sub> -C <sub>28</sub> , Pristan	0.5 - 2.0
Alkene C <sub>18:1</sub> -C <sub>28:1</sub> , C <sub>22:1</sub>	0.5 - 2.0
HCB	2.5 - 3.0
PCB: Clophen A30, A60	2.5 - 4.5
CB Nr.101, 153, 180	2.5 - 3.5
CB Nr.28, 52, 138	3.5 - 4.5
Mirex	3.0 - 3.5
Aldrin	4.0 - 4.5
p,p'-DDE	4.0 - 4.5
1-Methylnaphthalein	4.0 - 4.5
2-Methylnaphthalein	4.0 - 4.5
1-Ethylnaphthalein	4.0 - 4.5
Acenaphthen	4.0 - 4.5
Heptachlor	4.5 - 5.0
Dimethylnaphthalein	4.5 - 5.0
Acenaphthylen	4.5 - 5.0
Anthracen	4.5 - 5.0
Phenathren	5.0 - 6.0
Fluoren	5.0 - 6.0
Pyren	5.0 - 6.0
Toxaphen (Polychlorierte Camphene)	6.0 - 12.5
9-Methylanthracen	6.0 - 7.0
Fluoranthren	6.0 - 7.0
Chrysen	7.0 - 8.0
-HCH	11.0 - 12.0
p,p'-DDD	11.0 - 12.0
p,p'-DDT	11.0 - 12.0
Lindan	12.0 - 13.0
-HCH	12.0 - 13.0
Heptachlorepoxid	14.0 - 15.0
Dieldrin	15.0 - 18.0

## 6.2 Abbildungen

Abb. 13: Verschiedene Cut-Chromatogramme des Hauptdetektors aus der MDGC-Technik; zweite Säule mit OV-210 belegt. Aus Aroclor-1016 (a), -1242 (b, e, h), -1254 (c, f, i), -1260 (d, g, j)



**Abb. 14: Verschiedene Cut-Chromatogramme des Hauptdetektors aus der MDGC-Technik; zweite Säule mit OV-210 (a, f, g, h) oder C<sub>8</sub>7 (b, c, d, e) belegt.**  
**Aus Clophen-A30 (a, b, d), -A40 (c, e), -A60 (g) und aus Aroclor-1260 (f, h)**

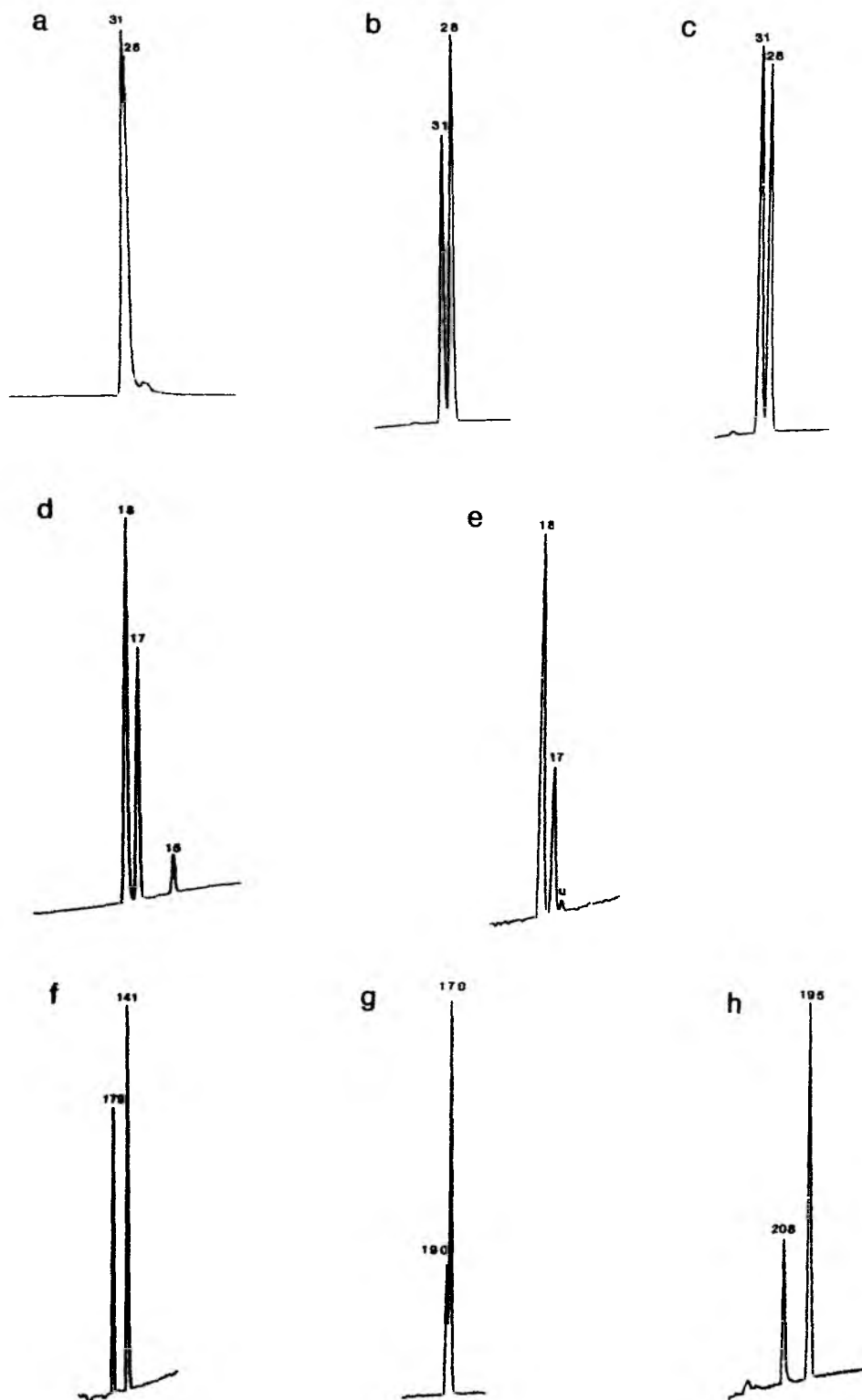
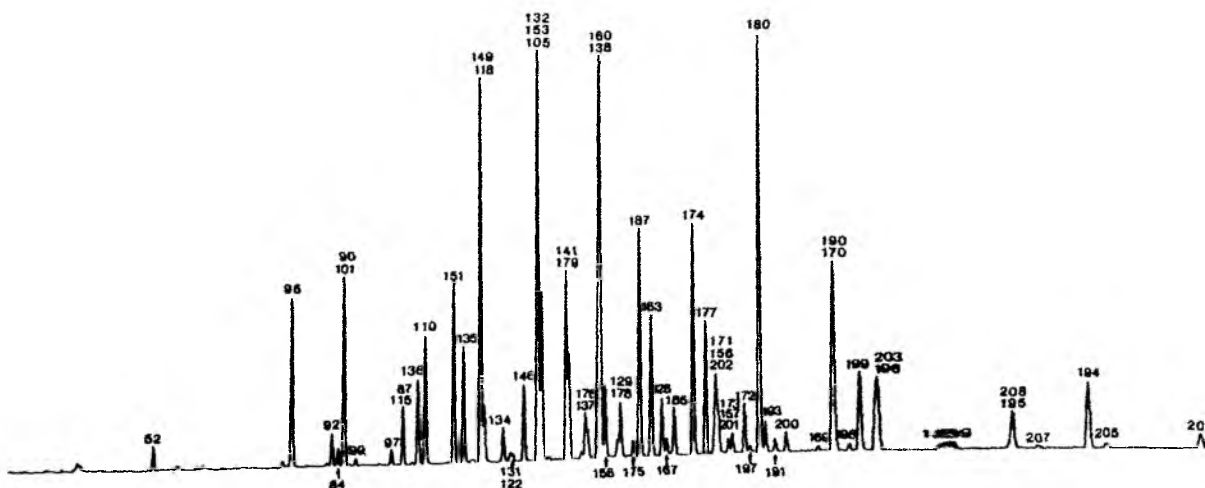
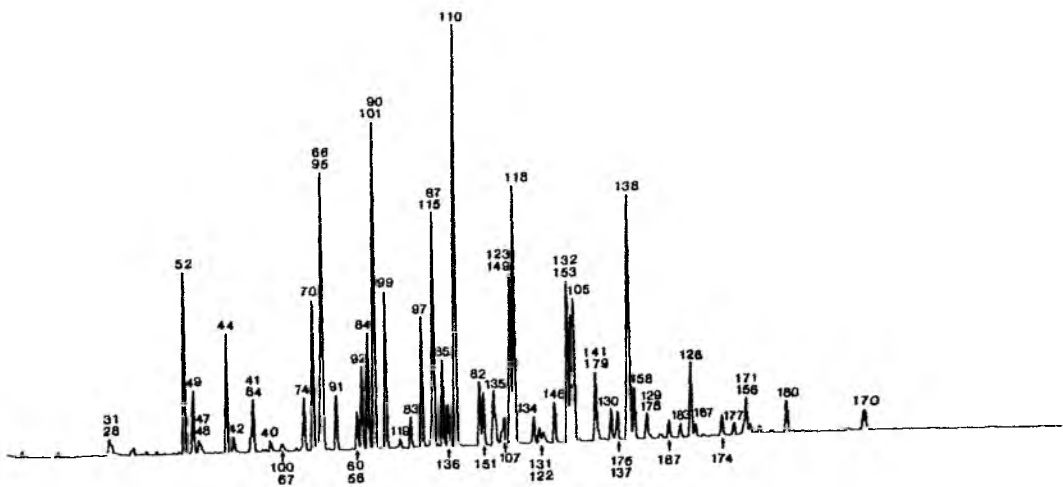
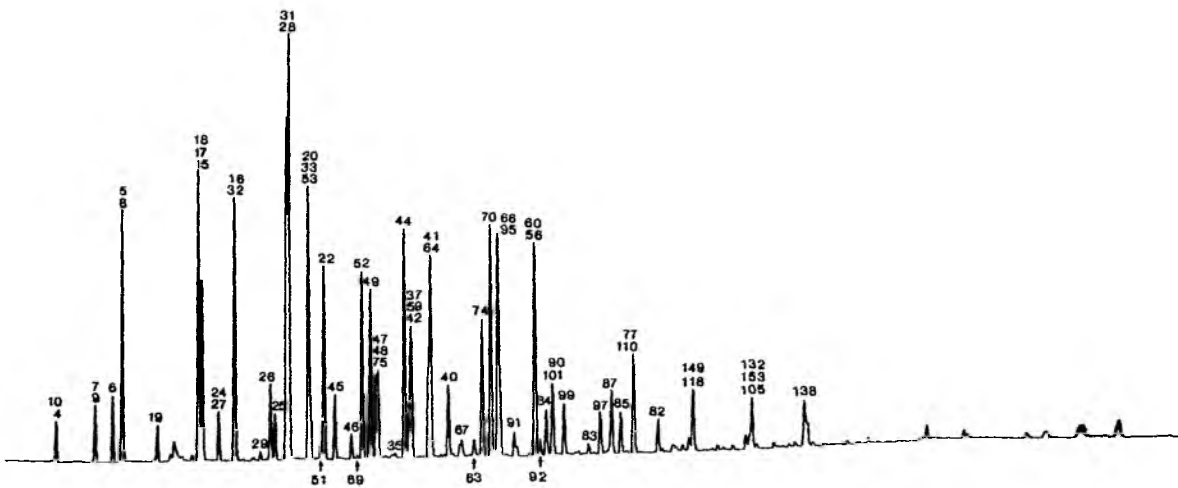
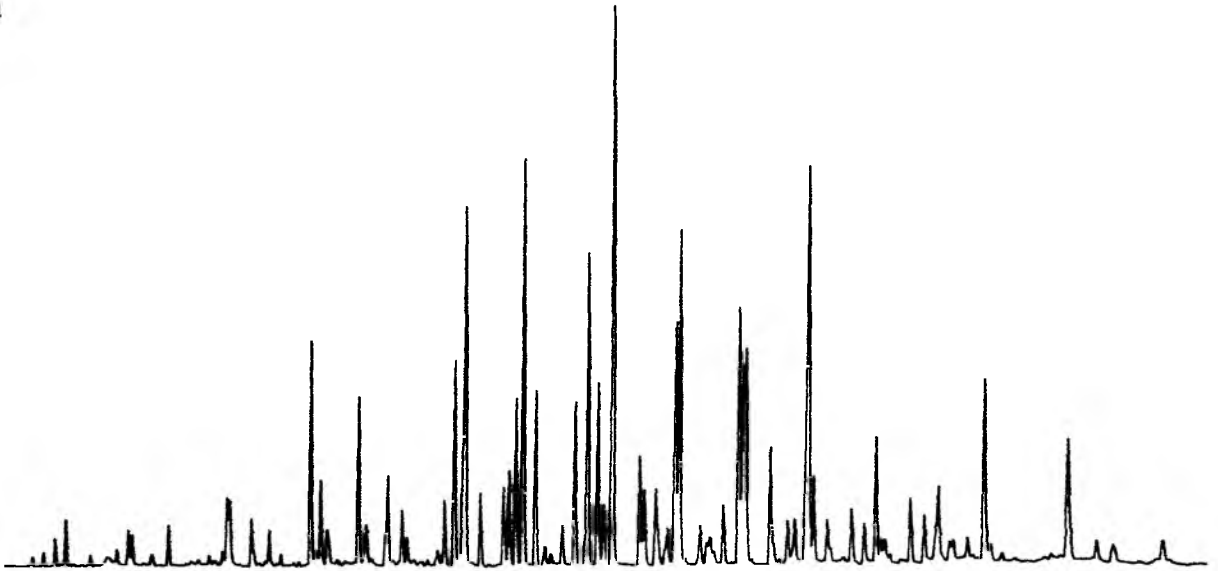


Abb. 15: Chromatogramme (SE-54, 50m) der Aroclors —1242, -1254 und 1260. Die "Peaks" sind mit den systematischen Nummern der enthaltenen CB versehen



**Abb. 25: a) ECD-Chromatogramm der Probe VI aus der Nordsee  
(F.S.Poseidon-Reise Nr.143)  
b) ECD-Chromatogramm eines Clophen A50 PCB-Gemisches**

**a**



**b**

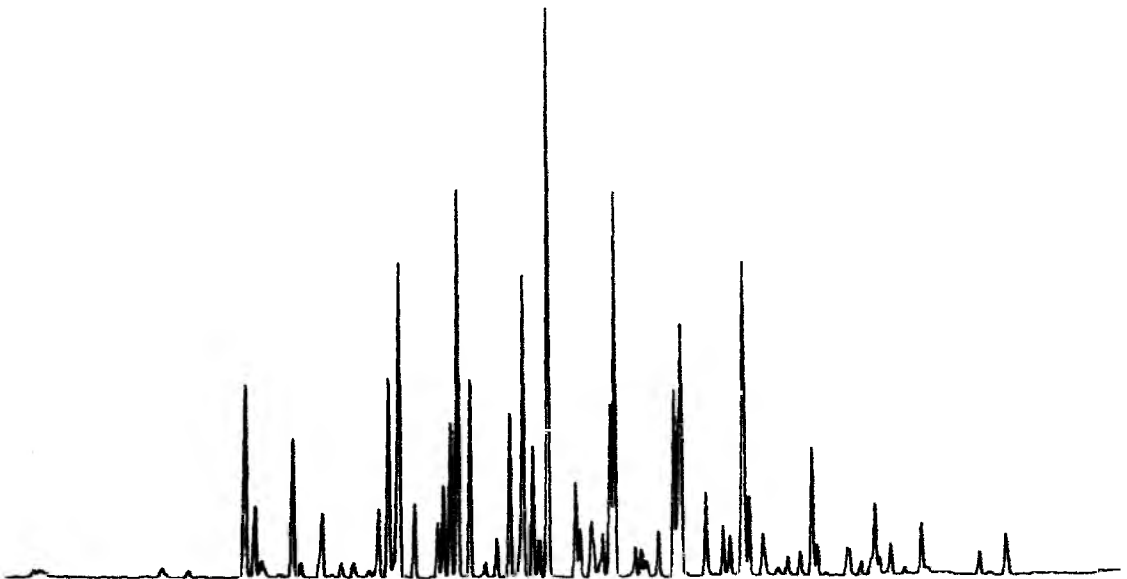
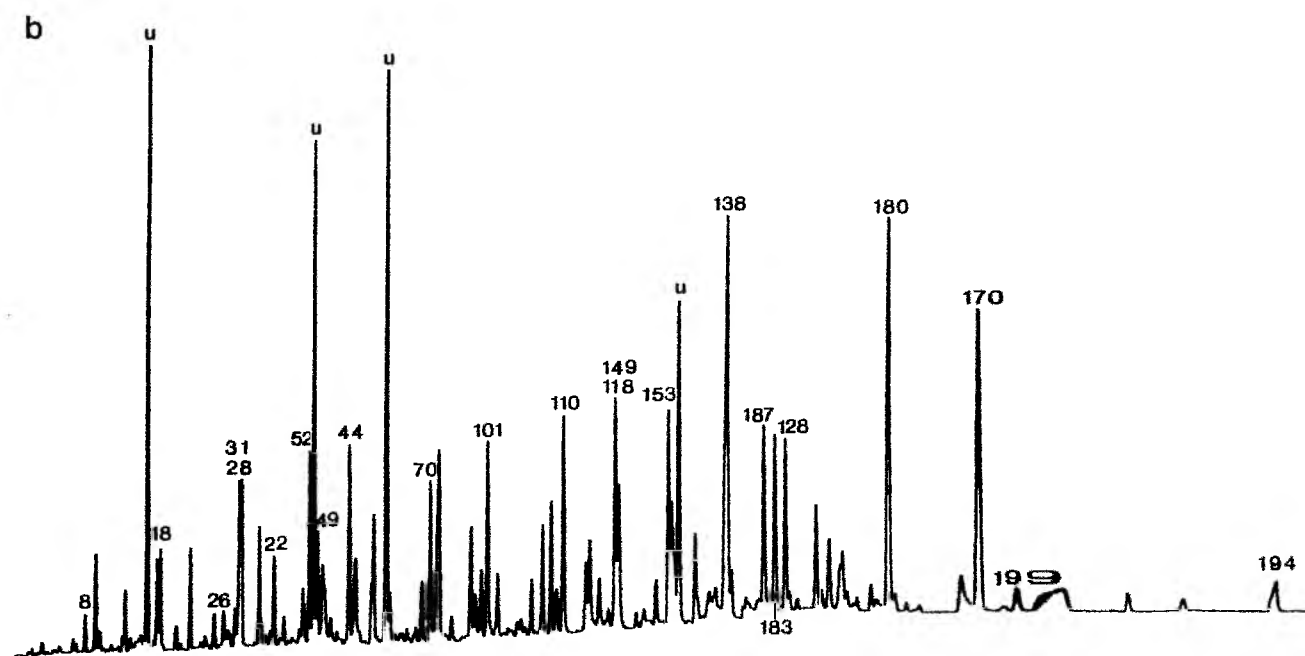
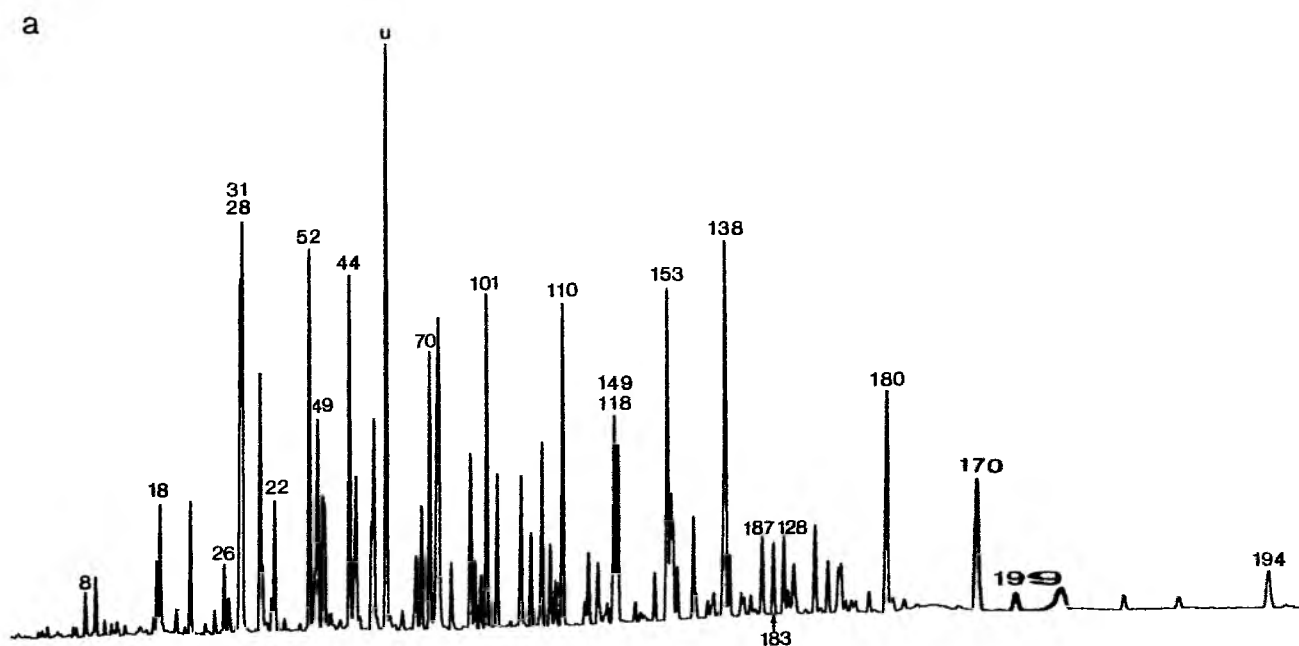




Abb. 26: a) ECD-Chromatogramm der Probe I aus dem **Englischen-**  
**Kanal** (F.S.Poseidon-Reise Nr.143)  
 b) ECD-Chromatogramm der Probe IX aus der **Nordsee**  
 (F.S.Poseidon-Reise Nr. 143)



**Abb. 27: Hydrochemische Parameter im Oberflächenwasser (ca. 6m Tiefe) während der F.S.Poseidon-Reise Nr.143 (Februar 1988), vergl. Tabelle 10**

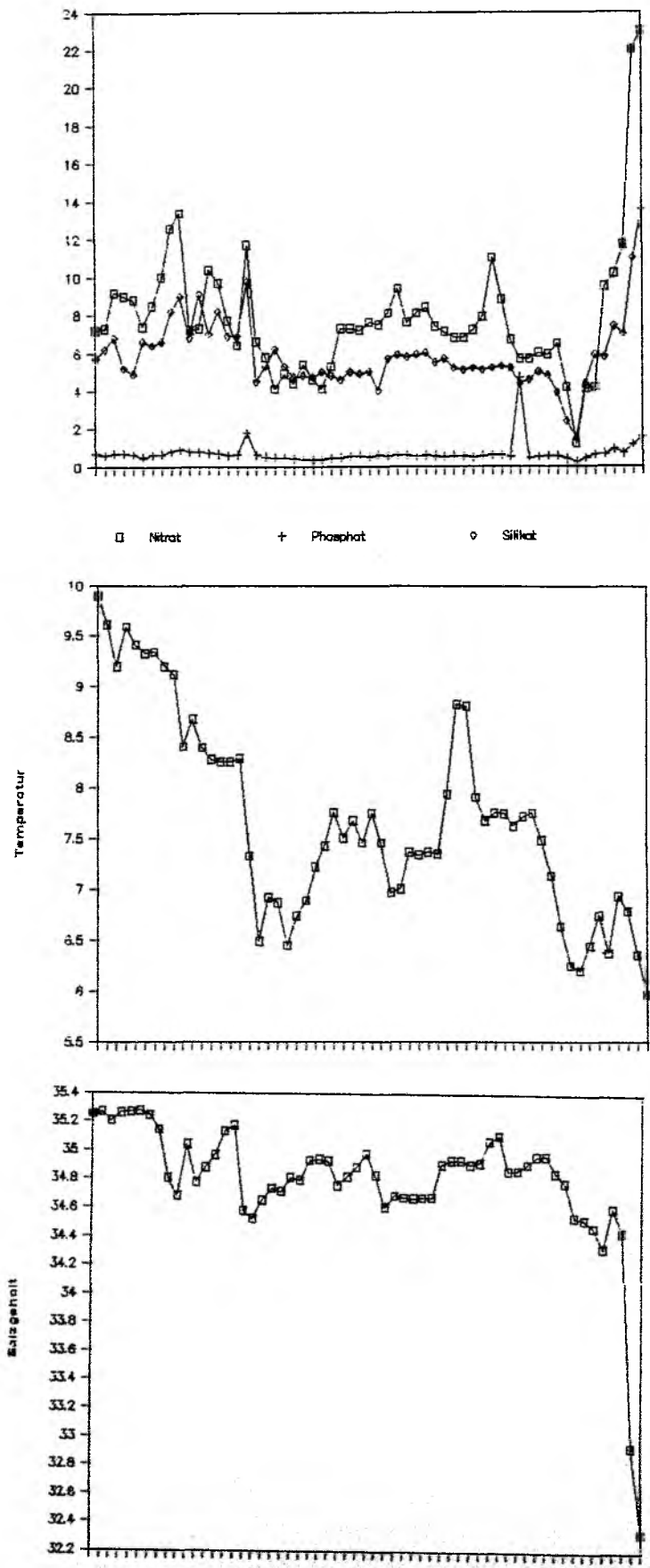


Abb. 29: Hydrochemische Parameter im Oberflächenwasser (ca. 6m Tiefe) während der F.S.Poseidon-Reise Nr.149D (August 1988), vergl. Tabelle 12

